

SÉRIE A. N° 962

N° D'ORDRE :

1789

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Stéfan PROCOPIU

Chef de travaux à l'Université de Bucarest.

1^{re} THÈSE. — SUR LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE
DES SUSPENSIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Mars 1924 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON *Président.*

CH. FABRY
H. MOUTON } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1924

SÉRIE A. N° 962

N° D'ORDRE :

1789

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Stéfan PROCOPIU

Chef de travaux à l'Université de Bucarest.

1^{re} THÈSE. — SUR LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE
DES SUSPENSIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Mars 1924 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON *Président.*

CH. FABRY } *Examineurs.*
H. MOUTON }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

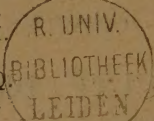
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1924

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	MOLLIARD, Prof...	Physiologie végétale.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL.	
<i>Profess. honoraires.</i>	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ.	
	G. PRUVOT.	



	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
<i>Professeurs</i>	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	DANGEARD.....	Botanique.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	WINTREBERT.....	Anatomie et physiologie comparées.
	DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
	JULIA.....	Mathématiques générales.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
<i>Secrétaire.</i>	D. TOMBECK.	

A L'ACADÉMIE ROUMAINE

*Témoignage de reconnaissance
pour m'avoir accordé une
bourse d'études à Paris.*

A Messieurs les Professeurs

A. COTTON

Membre de l'Institut
Professeur à l'Université de Paris
Directeur du Laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne.

D. HURMUZESCU

Professeur à l'Université de Bucarest
Directeur de l'Institut Electrotechnique de Bucarest

Hommage très respectueux.

SUR LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DES SUSPENSIONS

Par STÉFAN PROCOPIU.

Introduction.

1. *Biréfringence des liquides, purs ou hétérogènes.* —

Un liquide pur et isolant, soumis à l'action d'un champ électrique, devient biréfringent. Ce phénomène a été découvert en 1875 par Kerr. Les travaux ultérieurs ont montré que tous les corps solides, liquides ou gazeux présentent le phénomène de Kerr, c'est-à-dire qu'ils prennent dans le champ électrique les propriétés d'un cristal uniaxe, dont l'axe optique est parallèle aux lignes de force.

Cotton et Mouton ont montré, en 1907, qu'il en était de même pour les liquides purs placés dans un champ magnétique puissant. D'après ces physiciens, les biréfringences électrique et magnétique des liquides purs sont dues à l'orientation des molécules dans le champ. Le développement mathématique de cette idée a conduit Langevin, en 1910, à une théorie moléculaire des deux phénomènes. D'après cette théorie, les molécules auraient une structure anisotrope, avec des constantes optiques, électriques et magnétiques différentes suivant les diverses directions.

Les biréfringences électrique et magnétique sont proportionnelles au carré du champ correspondant. Et le champ nécessaire à la production d'une biréfringence de l'ordre du degré par unité de longueur du liquide, s'élève à quelques

milliers de volts par centimètre, ou à quelques dizaines de mille gauss.

D'autre part on a constaté que les liquides, qui tiennent en suspension des particules solides, peuvent devenir biréfringents dans les champs électrique ou magnétique. Pourtant ces biréfringences ne présentent pas les mêmes propriétés que dans le cas des liquides purs : au lieu de varier proportionnellement au carré du champ appliqué, elles tendent vite vers une saturation ; puis elles se manifestent pour des champs relativement faibles, dans lesquels les liquides purs ne manifesteraient aucun effet électro- ou magnéto-optique ; enfin le phénomène ne se produit pas instantanément, il y a un retard appréciable entre l'application du champ et l'apparition de la biréfringence.

Des observations de ce genre ont été faites sur des liquides tenant en suspension des particules colloïdales ou des particules cristallines et sur certaines fumées, qui sont des suspensions solides dans l'air.

Outre les différences signalées, il faut noter encore que la biréfringence des liquides hétérogènes est accompagnée presque toujours d'un dichroïsme, c'est-à-dire d'une absorption de la lumière, inégale pour les vibrations lumineuses parallèles et perpendiculaires aux lignes de force. Le dichroïsme n'a pas encore été mis en évidence pour les liquides purs.

2. *Objet du présent travail* -- L'étude des liquides hétérogènes est intéressante parce que les particules en suspension jouent un rôle analogue à celui des molécules dans l'hypothèse de l'orientation moléculaire, de sorte que l'activité optique de ces suspensions nous servira d'image de l'activité optique des molécules.

L'orientation d'une particule dans le champ peut tenir à deux causes : à la structure anisotrope de la particule, ou à la forme différant d'une sphère, de cette particule isotrope. Aussi me suis-je attaché à l'étude des relations qui existent

entre la biréfringence électrique et magnétique des suspensions et les propriétés optiques, électriques et magnétiques des particules. Et dans quelques cas simples je suis arrivé à séparer ce qui, dans la biréfringence, est dû à l'effet *structure* et ce qui est dû à l'effet *forme* des particules en suspension.

Si les molécules d'un liquide pur et les particules en suspension d'un liquide hétérogène se comportent d'une manière analogue dans un champ, on peut espérer passer du phénomène des liquides hétérogènes au phénomène des liquides purs. C'est ce que j'ai tenté pour la biréfringence électrique, dans le cas où on pouvait faire des expériences soit sur des suspensions, soit sur des dissolutions d'une même substance solide.

Au cours de ces expériences j'ai constaté que les suspensions cristallines produisent la dépolarisation de la lumière qui les traverse, tandis que d'autres suspensions, par exemple les suspensions métalliques, ne présentent rien d'analogue. Ce phénomène permet de distinguer dans quel cas la biréfringence d'une suspension peut être attribuée à la biréfringence propre des particules.

Dans ce Mémoire, après avoir exposé les recherches antérieures sur les suspensions et après avoir décrit le procédé de mesure, j'indique les principaux résultats concernant la biréfringence et le dichroïsme électrique et magnétique des liquides qui tiennent en suspension des poudres cristallines (liqueurs mixtes), des poudres métalliques (liqueurs métalliques) et celles des suspensions solides dans l'air (fumées). Ensuite vient l'étude de la dépolarisation de la lumière par les suspensions, et enfin l'interprétation de ces différents faits.

Le présent travail a été fait au Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne. Qu'il me soit permis d'adresser au regretté Maître, M. le Prof. Lippmann, ancien directeur du Laboratoire, un souvenir ému et reconnaissant.

Je prie M. le Prof. Cotton de vouloir bien agréer ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a pris, comme professeur à l'Ecole Normale Supérieure, puis comme directeur du Laboratoire de Recherches, au développement de ce travail et pour les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie bien vivement M. M. Aubert, chef des travaux et MM. V. Duffau et A. Andant, préparateurs au Laboratoire, pour le bienveillant intérêt qu'ils m'ont toujours témoigné.

Je me fais un agréable devoir d'adresser mes hommages infiniment reconnaissants et de profonde admiration à l'Enseignement Français et à la Science Française, qui m'ont guidé dans le travail et auxquels je suis redevable de ma formation scientifique.

Travaux antérieurs sur les suspensions.

3. Activité magnéto- et électro-optique des liqueurs colloïdales. — En 1902, Majorana ⁽¹⁾ a réussi à mettre en évidence la biréfringence magnétique des solutions de fer colloïdal, et surtout de fer Bravais. La biréfringence, positive pour des champs faibles, s'annule pour une certaine valeur du champ (champ d'inversion), devient négative après et croît alors à peu près comme le carré du champ. Pour des radiations différentes, la biréfringence est inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde.

Le signe de la biréfringence est défini, en remarquant que la liqueur soumise au champ magnétique se comporte comme un cristal uniaxe, dont l'axe optique est dirigé suivant la direction des lignes de force ; et ce signe est déterminé expé-

⁽¹⁾ QUIRINO MAJORANA, *Comptes Rendus*, 135, 1902, p. 159 ; *Rendiconti dei Lincei*, vol. IX, 1, 1902, pp. 374, 463, 531, et 2, 1902, pp. 90, 139.

rimentalement par la comparaison de la biréfringence à mesurer avec la biréfringence négative d'une lame de verre comprimée suivant une direction parallèle aux lignes de force.

La biréfringence magnétique des liqueurs colloïdales est presque toujours accompagnée d'un dichroïsme négatif, absorption plus grande des vibrations perpendiculaires à la direction des lignes de force, et qui se traduit, dans le cas d'un rayon lumineux polarisé à 45° des lignes de force, par une rotation du plan de polarisation, indépendante du sens du champ.

Schmauss ⁽¹⁾, peu de temps après, à la suite de ses expériences, a été amené à expliquer la biréfringence par l'orientation des particules sous l'action du champ. Cotton et Mouton ⁽²⁾ expliquent, le point d'inversion avec le champ et avec la température, par l'existence de deux sortes de particules, les unes, les plus grosses de biréfringence positive, les autres, les plus petites, de biréfringence négative et non pas par un changement du magnétisme des particules, comme le supposait Schmauss ⁽³⁾. Ils signalèrent (1905) aussi la biréfringence magnétique, obtenue avec des liquides ne renfermant pas de fer : un précipité cristallin de carbonate de chaux présente une biréfringence magnétique négative. Ce cas a été beaucoup généralisé dans la suite par Chaudier (1908), qui a trouvé que les suspensions de poudres fines cristallines deviennent biréfringentes non seulement dans un champ magnétique, mais encore dans un champ électrostatique.

(1) A. SCHMAUSS, *Annalen der Physik*, 10, 1903, p. 658, et 12, 1903, p. 186.

(2) A. COTTON et H. MOUTON, Sur les propriétés magnéto-optiques des colloïdes et des liqueurs hétérogènes, *Annales de Chimie et de Physique*, 11, 1907, pp. 145-203 et 289-339.

(3) Voir également R. GANS et H. ISNARDI (*Ann. der Ph.*, 52, 1917, p. 179) qui prouvent qu'au moment de l'inversion la susceptibilité magnétique n'a pas changé de signe.

Les colloïdes de mastic, savon, acide silicique, soufre, or et argent n'avaient pas donné de résultat à Schmauss. Plus récemment, Diesselhorst et Freundlich ont constaté que le colloïde de pentoxyde de vanadium devient biréfringent dans le champ magnétique et dans le champ électrique. Björnstaahl⁽¹⁾ a trouvé que le colloïde d'or manifeste une biréfringence magnétique positive et un dichroïsme dépendant de la grosseur des particules. Diesselhorst et Freundlich⁽²⁾ avaient observé aussi que le colloïde de V_2O_5 acquiert une biréfringence, lorsque la liqueur se trouve en mouvement. Ce fait est dû à ce que les particules se disposent avec leur plus grande dimension parallèlement à la vitesse du liquide et il est analogue à la biréfringence spontanée que Chaudier a observée pour les suspensions cristallines, dont les particules se meuvent sous l'action de la pesanteur. Bergholm et Björnstaahl⁽³⁾ ont étudié la biréfringence et le dichroïsme électrique du colloïde de vanadium et du colloïde d'or.

4. *Activité des liqueurs mixtes.* — Quelques mois après la découverte de Majorana, Meslin⁽⁴⁾ étudie les modifications que subit la lumière, ayant traversé des liquides tenant en suspension des poudres fines cristallines, auxquels il donne le nom de liqueurs mixtes, ces liqueurs étant placées dans un champ magnétique. Il observe que les liqueurs qui renfer-

(1) Y. BJÖRNSTAHL, On Magnetic Double Refraction of Gold Colloids, *Philosophical Magazine*, 42, 1921, p. 352. Il serait intéressant de savoir si le résultat positif de l'auteur est dû au mode de préparation du colloïde d'or ou à la sensibilité de la méthode, car précédemment SCHMAUSS, avec le même colloïde, n'avait pas obtenu de résultat.

(2) DIESELHORST et FREUNDLICH, *Physikalische Zeitschrift*, 16, 1915, p. 419 et 17, 1916, p. 117.

(3) C. BERGHOLM et Y. BJÖRNSTAHL, Elektrische Doppelbrechung in Kolloiden, *Phys Zeit.*, 21, 1920, p. 137.

(4) G. MESLIN, *Comptes Rendus*, 136, 1903, pp. 888, 930, 1059, 1305, 1438, 1641 et 137, 1903, p. 247; 147, 1908, p. 1277; 148, 1909, p. 1598; *Journal de Physique*, 7, 1908, p. 856; 9, 1910, p. 393.

ment des poudres cristallines anisotropes y deviennent actives, tandis que celles qui renferment des poudres de substances amorphes ou de substances cristallisant dans le système cubique ne font subir aucun changement à la lumière qui les traverse.

Ainsi Meslin trouve que la roccelline, l'hélianthine, le sulfate de cuivre dans un liquide tel que le sulfure de carbone donnent des liqueurs dichroïques positives, c'est-à-dire que la vibration parallèle aux lignes de force est la plus absorbée ; le bichromate de potassium dans le même liquide donne une liqueur dichroïque négative dans le champ magnétique, c'est-à-dire que la vibration normale au champ est la plus absorbée. Il observe encore dans certains cas un *dichroïsme spontané*, qui a lieu en dehors de tout champ électrique ou magnétique et qui paraît dû à la chute des particules. Dans le cas de l'hélianthine, dans le sulfure de carbone, il a constaté aussi une biréfringence et un dichroïsme électriques ⁽¹⁾.

Chaudier ⁽²⁾ a trouvé ensuite des cas nombreux de liqueurs mixtes actives et il en a fait une étude systématique. Il a étudié les substances suivantes : l'acide borique, le citrate de potasse, le benzoate de chaux, le benzoate d'ammoniaque, les acides picrique, gallique et pyrogallique, et le gypse. Les poudres de ces cristaux étaient associées à divers liquides isolants de différents indices de réfraction, tels que le sulfure de carbone, le toluène, le pétrole, etc. Chaudier constate que toutes ces substances donnent des liqueurs biréfringentes dans le champ électrique et dans le champ magnétique, la

(1) Ce cas de dichroïsme n'a pu être reproduit par BERGHOLM, *Annalen der Physik*, 65, 1921, p. 142, sans doute parce que BERGHOLM utilisait une *solution* sulfure de carbone-hélianthine. et MESLIN une *suspension* dans une solution saturée.

(2) J. CHAUDIER, Sur les propriétés électro-optiques des liqueurs mixtes, *Annales de Chimie et de Physique*, 15, 1908, p. 67 et *Thèse*, 1908, Paris ; *C. R.*, 142, 1906, p. 277 ; 149, 1909, p. 202.

biréfringence augmentant avec la concentration en particules, l'épaisseur du liquide traversé et l'intensité du champ, tout en tendant dans ce dernier cas vers une limite ou *saturation*. « La biréfringence varie pour un même solide avec les liquides qui lui sont associés ; elle est d'autant plus grande que la différence entre les indices des deux constituants est le plus faible ». Par contre, le dichroïsme électrique est le plus faible ou nul, lorsque la différence entre l'indice du liquide et l'indice moyen de la substance anisotrope associée est la plus faible.

En outre, la valeur limite maxima de la biréfringence d'un même groupement actif est la même dans le champ électrique et dans le champ magnétique et cette valeur est sensiblement proportionnelle à la biréfringence optique des constituants solides.

Un autre fait caractéristique des liqueurs mixtes est que la biréfringence n'apparaît et ne disparaît pas immédiatement lors de l'application ou de la suppression du champ, mais que le phénomène présente un certain retard, un *temps de relaxation*. Ces retards sont dus au fait que l'orientation des particules demande du temps pour se produire et pour disparaître.

6. *Liqueur mixte soumise simultanément au champ électrique et au champ magnétique.* — Au cours de leurs recherches sur les liqueurs mixtes, Cotton et Mouton avaient signalé que l'orientation des particules sous l'action des champs pouvait fournir des renseignements sur les symétries optique, électrique et magnétique des particules en suspension. Cotton ⁽¹⁾ a montré qu'il y a théoriquement moyen d'avoir de même des renseignements sur les symétries des molécules d'un liquide pur, puisque les biréfringences élec-

(1) A. COTTON, *Comptes Rendus*, 155, 1912, p. 1232 et Symétrie des cristaux et symétrie moléculaire, *Conférences à la Société Française de Physique*, 1913, p. 182.

trique et magnétique s'expliquent précisément en admettant que les molécules tendent à s'orienter dans l'un ou l'autre de ces champs. La méthode consisterait à soumettre un *liquide pur* à la fois à un champ électrique et à un champ magnétique convenablement associé. L'étude systématique de la biréfringence permettrait alors de déterminer les éléments de symétrie d'une molécule et la façon dont ses propriétés physiques varient avec la direction.

Comme cette méthode est difficile à appliquer actuellement pour les liquides purs, Cotton, Mouton et Drapier ⁽¹⁾ l'ont essayée sur les *liqueurs mixtes*. Les auteurs ont choisi la liqueur mixte aniline-benzoate de chaux, qui présente une biréfringence électrique négative et une biréfringence magnétique positive.

Lorsqu'on lui applique simultanément un champ électrique et un champ magnétique, trois cas peuvent se présenter : les deux champs sont parallèles ou perpendiculaires entre eux et perpendiculaires tous les deux au faisceau lumineux ; ou l'un des champs est parallèle à ce faisceau, tandis que l'autre lui est perpendiculaire.

Désignons par β_e , β_m , β_{em} les angles de biréfringence lorsque sur la liqueur agissent le champ électrique, le champ magnétique ou les deux champs à la fois. Or, lorsque les deux champs sont à angle droit et le faisceau lumineux normal à ces champs, l'angle global β_{em} n'est pas la somme des valeurs absolues β_e et β_m , mais il est plus petit :

$$\beta_{em} < \beta_e + \beta_m;$$

lorsque les deux champs sont parallèles, β_{em} n'est pas la

(¹) A. COTTON, H. MOUTON et P. DRAPIER, Propriétés optiques d'une liqueur mixte soumise à la fois au champ électrique et au champ magnétique, *C. R.*, 157, 1913, p. 1063; Influence de la grosseur des particules sur les propriétés magnéto- et électro-optiques d'une liqueur mixte, *C. R.*, 157, 1913, p. 1519.

différence des deux angles, mais un angle un peu plus grand :

$$\beta_{em} > \beta_m - \beta_e.$$

Et enfin, lorsqu'un des champs est parallèle au faisceau lumineux, ce champ agissant seul, ne modifie pas, par raison de symétrie, les propriétés optiques de la liqueur, mais s'il est ajouté à l'autre champ perpendiculaire au faisceau, alors il modifiera la biréfringence produite par ce dernier champ, dans un sens qui ne peut pas être prévu *a priori*, mais qui pourra nous renseigner sur la structure cristalline. Pour la liqueur mixte citée, Cotton, Mouton et Drapier trouvent :

$$\beta_{em} < \beta_m$$

le champ électrique étant parallèle au faisceau lumineux.

6. Activité des fumées. — La première observation d'une action du champ électrique sur les propriétés de l'air contenant des poussières en suspension, a été faite par E. Bloch ⁽¹⁾ à l'occasion d'une étude de l'influence des poussières sur la conductibilité électrique de l'air. Il a observé que les fumées de chlorhydrate d'ammoniaque rétablissent la lumière entre deux nicols à l'extinction et à 45° du champ électrique, indiquant que le phénomène pourrait être dû à la biréfringence ou au dichroïsme. Cotton avait observé, de son côté, que les fumées provenant de la sublimation de l'indigotine, dans un champ magnétique, rétablissent la lumière entre nicols croisés à 45° du champ.

Ces expériences ont été reprises par Zeeman et Hoogenboom ⁽²⁾, puis par Hoogenboom seul ⁽³⁾. Ces physiciens ont

(1) E. BLOCH, Sur un phénomène électro-optique dans l'air contenant des poussières en suspension, *Comptes Rendus*, 146, 1908, p. 970.

(2) P. ZEEMAN et C. HOOGENBOOM, Electric double refraction in some artificial clouds and vapours. *Proceedings of the Amsterdam Academy*, 14, 1911, pp. 558 et 786, 15, 1912, p. 178. Voir également *Phys. Zeit.*, 13, 1912, p. 913.

(3) C. HOOGENBOOM, On the influence of an electric field on the

établi que des fumées de chlorhydrate d'ammoniaque en suspension, manifestent en même temps biréfringence et dichroïsme électriques. La biréfringence, d'abord positive, devient rapidement et définitivement négative; tandis que le dichroïsme est positif dès le début, c'est-à-dire que la composante, parallèle aux lignes de force, de la vibration, est plus absorbée. La variation du signe de la biréfringence électrique les conduit à admettre l'existence de deux modifications cristallines du chlorhydrate, de biréfringences différentes dépendant du mode de préparation des fumées.

Quant aux recherches sur les fumées dans le champ magnétique, outre les observations déjà citées de Cotton sur les fumées d'indigo chauffé, on doit des observations toutes récentes à Elihu Thomson, Gray et Speakman, Tieri ⁽¹⁾ sur la double réfraction des fumées provenant de l'arc électrique entre métaux.

Dispositif expérimental.

7. Analyse d'une lumière polarisée elliptiquement. —

Un corps isotrope, s'il devient anisotrope, c'est-à-dire s'il acquiert les propriétés d'un cristal, quand on l'introduit dans un champ uniforme, a son axe optique, par raison de symétrie, parallèle aux lignes de force. Ce corps sera biréfringent positif, lorsque l'indice des vibrations parallèles aux lignes de force, l'indice extraordinaire n_e , est plus grand que l'indice des vibrations normales à ces mêmes lignes, l'indice ordinaire n_0 : $n_0 < n_e$; il sera biréfringent négatif dans le cas contraire, lorsque $n_0 > n_e$.

Pour déceler et mesurer la biréfringence, c'est-à-dire le

light transmitted and dispersed by clouds. *Proc. Amst. Ac.*, 19, 1917, p. 415.

⁽¹⁾ E. THOMSON, *Nature*, 107, 1921, p. 521. WH. GRAY et SPEAKMAN, *Ibid.*, p. 619. TIERI, *Ibid.*, p. 778. GRAY, *Ibid.*, p. 810.

une différence de marche δ , qui dépend de l'épaisseur e de la substance et de la différence des indices des deux composantes :

$$\delta = e(n_e - n_o).$$

À la sortie les deux composantes donnent une vibration elliptique, le grand axe OA de l'ellipse faisant un angle φ avec la direction des lignes de force.

Les propriétés de l'ellipse nous permettent d'écrire les deux relations suivantes :

$$(1) \quad \operatorname{tg} 2\varphi = \operatorname{tg} 2\eta \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda};$$

$$(2) \quad \sin 2\beta = \sin 2\eta \sin \frac{2\pi\delta}{\lambda}.$$

Ces deux relations nous donnent l'angle φ que fait le grand axe de l'ellipse avec la direction du champ et l'angle β , dont la tangente représente le rapport des deux axes de l'ellipse

$$\left(\operatorname{tg} \beta = \frac{OB}{OA} \right).$$

Dans le cas particulier, intéressant pour nous, où $\eta = 45^\circ$ c'est-à-dire où la vibration incidente est à 45° de la direction du champ, les deux relations nous donnent : $\varphi = 45^\circ$, c'est-à-dire que le grand axe de l'ellipse est dirigé suivant la vibration incidente; on a alors la relation

$$(3) \quad \varphi = \frac{\pi\delta}{\lambda} \quad \text{où} \quad \delta = e(n_e - n_o) = \frac{\lambda\beta}{\pi}$$

où λ , β sont des grandeurs connues et δ grandeur à calculer.

La biréfringence d'une substance est connue lorsqu'on connaît l'angle de biréfringence β , ou le retard des deux composantes δ .

Il reste à déterminer β . La vibration elliptique ayant ses axes à 45° des lignes de force, faisons arriver cette vibration sur un quart d'onde, dont les lignes neutres soient parallèles aux axes de l'ellipse, c'est-à-dire inclinées à 45° sur la direction OH du champ. De ce fait, la vibration devient rectiligne et dirigée suivant l'une des diagonales OR du rectangle cons-

truit sur les axes de l'ellipse. La direction OR fait avec la vibration incidente OA, l'angle de biréfringence β . Pour avoir β , il suffit d'amener le nicol analyseur de nouveau à l'extinction, ou mieux encore, de déterminer l'azimut de la vibration rectiligne rétablie avec un analyseur à pénombres, à deux plages. De cette manière on profite des procédés de contraste de la polarimétrie, et on a l'une des méthodes les plus sensibles pour l'analyse d'une vibration elliptique.

8. *Disposition des appareils.* — L'appareil à pénombres, dont je me suis servi, consiste en un quart d'onde Q pour la radiation monochromatique employée, et en un analyseur à pénombres de Laurent, composé d'une lame trois demi-

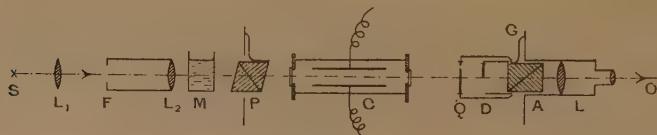


Fig. 2.

onde D pour le jaune ($\lambda = 589m\mu$), interposée sur une moitié seulement du faisceau lumineux, et d'un nicol analyseur A, les deux pièces étant fixées ensemble et une ligne neutre de la lame demi-onde faisant un petit angle α avec la section principale de l'analyseur. α est l'angle de pénombre. Vient ensuite la lunette L avec laquelle on observe les deux plages. La lunette et le cercle gradué G sont solidaires du support de l'appareil. Q, D, A peuvent être tournées sur elles-mêmes (fig. 2).

Voici comment on réalise le réglage des diverses pièces : On règle d'abord le nicol A à l'extinction et avec sa section principale à 45° de la direction du champ appliqué, les lames Q et D étant enlevées. Une vibration rectiligne, parallèle aux lignes de force, n'éprouve aucun changement lorsqu'elle traverse une substance active soumise au champ, tandis qu'elle éprouve un changement maximum, et l'extinc-

tion est détruite, si cette vibration est à 45° des lignes de force. On introduit donc sur le trajet du faisceau lumineux une substance active et on tourne le polariseur P et l'analyseur A simultanément de façon qu'étant à l'extinction sans l'action du champ, ils restent à l'extinction toujours. Lorsque le champ agissant, ne rétablit plus la lumière, la section principale de l'analyseur A est parallèle ou perpendiculaire à la direction du champ. En tournant les nicols P et A de 45° sur leurs cercles gradués on a la position cherchée. On ne touche plus aux nicols.

On règle à présent la lame demi-onde D pour obtenir les deux plages. Cette lame, introduite sur le parcours de la lumière, rétablit la lumière sur la moitié du champ de vision. On la tourne dans sa bonnette jusqu'à avoir de nouveau l'extinction totale, et on dépasse légèrement cette position d'un angle de 2° par exemple. Une moitié du champ de vision devient alors lumineuse, l'autre restant sombre. On tourne l'analyseur d'un angle α , jusqu'à avoir l'égalité des deux plages.

L'égalité des deux plages étant réalisée et D restant en place, on rabat la charnière qui porte le quart d'onde Q normalement au faisceau lumineux. L'égalité des deux plages étant détruite, on tourne le quart d'onde pour l'obtenir de nouveau. Dans ce cas les lignes neutres du quart d'onde sont à 45° du champ et coïncident avec les diagonales des nicols.

Les lames Q, D et le nicol A doivent être normaux au faisceau incident, ce que l'on constate lorsque le rayon réfléchi sur ces surfaces, se confond avec l'incident.

Tout ce réglage est effectué en lumière sensiblement monochromatique, le quart d'onde étant $\frac{\lambda}{4}$ pour la radiation considérée. Si le quart d'onde est exact pour cette radiation, en tournant le polariseur de divers angles, l'égalité des plages doit subsister.

Comme source de lumière monochromatique, je me suis

servi d'abord d'une lampe demi-watt, 200 bougies, pour les radiations suivantes, de longueur d'onde moyenne :

$\lambda = 0,65\mu$, en filtrant avec une solution d'érythrosine, et

$\lambda = 0,55\mu$, en prenant comme filtre une solution de chlorure de nickel.

L'arc au mercure m'a permis d'utiliser les trois radiations suivantes :

$\lambda = 0,578\mu$, jaune (Filtre éosine).

$\lambda = 0,546$, vert (Filtre sulfate de néodyme et bichromate de potasse).

$\lambda = 0,436\mu$, bleu (Filtre solution d'eau céleste et sulfate de quinine).

La disposition complète de l'installation est donnée dans la fig. 2. Le faisceau lumineux, parti de S, traverse des lentilles L_1 et L_2 qui le rendent parallèle; viennent ensuite le polariseur P, la cuve C contenant le milieu soumis à l'action du champ électrique ou magnétique, et l'analyseur à pénombres, composé des lames Q et D, du nicol analyseur A et de la lunette d'observation L.

9. *Sensibilité. Causes d'erreur.* — La précision avec laquelle on mesure l'angle de biréfringence dépend de l'angle de pénombres et de l'intensité de la lumière ⁽¹⁾. Avec les appareils que j'ai employés, comme le cercle gradué de l'analyseur était muni d'un vernier donnant 3', le retard le plus petit que je pouvais mesurer était

$$\delta = \frac{\lambda\beta}{\pi} = \frac{\lambda}{3600};$$

pourtant je pouvais déceler des biréfringences β plus petites que 3'.

Les causes d'erreur qui interviennent dans l'appréciation de l'angle β , tiennent au défaut d'exactitude des lames quart d'onde et aux erreurs d'orientation des nicols et des lames quart d'onde et demi-onde.

(1) L. CHAUMONT, *Thèse*, Paris, 1914, p. 65 et suiv.

Si le quart d'onde n'est pas exact pour la radiation monochromatique employée, il introduit la différence de phase $\frac{\pi}{2} \pm \varepsilon$ et l'angle β' mesuré avec l'analyseur à pénombres, ne correspondra plus à l'angle β vrai, la formule de correction étant celle donnée par Cotton et Mouton (1)

$$(4) \quad \operatorname{tg} 2\beta' = \operatorname{tg} 2\beta \cos \varepsilon$$

La plupart du temps j'ai utilisé un quart d'onde pour $\lambda = 589m\mu$ avec la radiation jaune du mercure pour laquelle $\lambda = 578m\mu$. Le retard introduit par cette lame est $\frac{578}{4} + 0,019 \times 578$. La différence de phase sera $\frac{\pi}{2} + 6^{\circ}50'$. Donc $\varepsilon = 6^{\circ}50'$. La formule de correction (4) donne pour $\beta = 10^{\circ}$, $\beta' = 9^{\circ}56'5$. On a donc une erreur de $3'5$ quand on a à mesurer une biréfringence de 10° . Cette erreur peut être négligée dans le cas de mes appareils.

Pour s'assurer qu'un quart d'onde est exact pour la radiation employée, on l'oriente de façon que les deux plages de l'analyseur à pénombres soient également éclairées et on tourne le polariseur de petits angles autour de sa position primitive à 45° sur le champ : si le quart d'onde est exact, les plages demeurent également éclairées. C'est de cette façon que parmi un grand nombre de lames de mica clivées j'ai choisi des quarts d'onde pour $\lambda_0,65\mu$ et $0,546\mu$ et $0,436\mu$.

Si les nicols ne sont pas exactement à 45° du champ, la vibration incidente fait un angle $\eta = 45^{\circ} \pm d\eta$ avec la direction du champ et l'axe de l'ellipse émergente fera un angle $\varphi = 45^{\circ} \pm d\varphi$. La relation (1) nous permettra d'écrire

$$(5) \quad d\varphi = \frac{d\eta}{\cos \frac{2\pi\delta}{\lambda}} \quad \text{ou} \quad d\varphi - d\eta = d\eta \frac{1 - \cos 2\beta}{\cos 2\beta}.$$

(1) A. COTTON et H. MOUTON, *Annales de Ch. et de Ph.*, 20, 1910, p. 275.

Pour une erreur $d\eta$ de 3' et une biréfringence de 10° on a $d\varphi - d\eta = 11''$; et pour $d\eta = 60'$ on a $d\varphi - d\eta = 220''$. Cette erreur est négligeable et on peut considérer que l'axe de l'ellipse et la vibration incidente se correspondent.

D'autre part la variation de l'angle η entraîne une variation de mesure pour β , suivant la relation (2)

$$(6) \quad \sin 2\beta' = \sin 2\beta \cos 2\varepsilon.$$

Si l'orientation des nicols est précise à 1° près, on aura $\sin 2\beta' = 0,9994 \sin 2\beta$, de sorte que cette erreur est elle aussi négligeable.

Cette discussion montre que l'erreur la plus grande provient de l'inexactitude du quart d'onde.

Une autre erreur, celle-ci très importante, s'ajoute lorsque la substance à étudier présente un dichroïsme, dont on n'a pas tenu compte jusqu'ici.

10. Dichroïsme. *Dichroïsme accompagné de biréfringence.* — On désigne par dichroïsme une absorption de la lumière variant avec l'azimut de la vibration dans la substance. Le dichroïsme, non accompagné de biréfringence, se traduit par une rotation du plan de polarisation après la traversée de la substance dichroïque. Si l'on considère une vibration incidente à 45° des lignes de force, cette vibration peut être remplacée par deux composantes, h suivant les lignes de force et v suivant une direction normale, ces deux composantes étant égales. Lorsque la vibration traverse la substance active, les deux composantes éprouvent des absorptions inégales, et à la sortie elles ne donnent plus une vibration rectiligne à 45° , mais orientée autrement. Lorsque la vibration parallèle aux lignes de force est plus absorbée, $v^2 > h^2$, le dichroïsme est positif et la vibration émergente s'est rapprochée de la normale au champ; le dichroïsme est négatif dans le cas contraire, $v^2 < h^2$.

Entre les amplitudes v et h , ou entre les intensités v^2 et h^2

et la rotation ρ du plan de polarisation on trouve facilement les relations :

$$\frac{v}{h} = \operatorname{tg} (45^\circ \pm \rho) \quad \text{et} \quad \frac{v^2 - h^2}{v^2 + h^2} = \sin 2\rho.$$

Le rapport $\frac{v}{h}$ mesure le dichroïsme, mais il est plus commode de donner l'angle de rotation ρ .

Si la substance est simultanément dichroïque et biréfringente dans le champ, l'angle de rotation ρ ne mesure pas le dichroïsme vrai, puisque à la sortie de la substance la vibration est devenue elliptique et l'axe de l'ellipse n'est pas dans la direction de la vibration rectiligne. Il faut donc tenir compte de la biréfringence pour corriger la valeur de l'angle de rotation ρ .

Soient OH et OV les directions principales de la substance et OP la direction de la vibration rectiligne incidente à 45° du champ OH (fig. 3). Si la substance est seulement biréfringente, la vibration à la sortie sera une ellipse avec le grand axe suivant OP. Mais la substance est aussi dichroïque et elle fait tourner la direction de la vibration OP d'un angle ρ jusqu'en OP'. Considérons OP' la direction de la vibration incidente, le grand axe de l'ellipse ne coïncide pas avec OP' et il vient en OP''. Cette direction peut être calculée par la relation (1), en y mettant $\eta = 45^\circ - \rho$ et $\varphi = 45^\circ - \rho'$, ρ et ρ' étant les angles de OP avec OP' et OP''. On trouve

$$(7) \quad \operatorname{tg} 2\rho = \operatorname{tg} 2\rho' \cdot \cos 2\beta.$$

Cette relation (7) nous permet de calculer la rotation vraie ρ lorsqu'on mesure la rotation, entachée d'erreur par suite de la biréfringence β .

Pour une biréfringence $\beta = 10^\circ$ et un dichroïsme $\rho = 10^\circ$ on trouve pour ρ' mesuré, $\rho' = 10^\circ 35'$. Pour des mesures quantitatives on voit que l'erreur est grande ($35'$ pour 10°).

Il est donc nécessaire pour avoir des mesures exactes de dichroïsme de se mettre dans des conditions telles que la

biréfringence soit réduite au minimum. Les liqueurs mixtes permettent d'avoir par exemple une biréfringence minime et un grand dichroïsme, ou inversement, d'après l'indice du

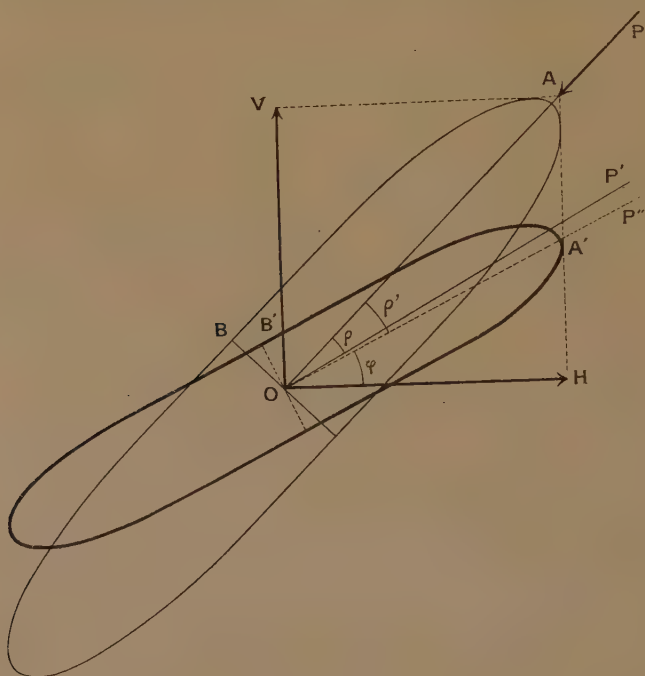


Fig. 3.

liquide associé à la substance cristalline. Lorsqu'on doit en tout cas mesurer le dichroïsme d'une substance biréfringente, on compense la biréfringence de la substance par celle d'une lame de verre convenablement comprimée.

Inversement, le fait de l'existence du dichroïsme modifie la valeur de l'angle trouvé pour la biréfringence de la substance. Soit β' ce que devient l'angle β lorsqu'il y a dichroïsme, manifesté par la rotation ρ du plan de polarisation. La relation (2) nous donne :

$$(8) \quad \sin 2\beta' = \sin \beta \cos 2\rho.$$

Dans la mesure de β' il s'introduit une erreur, qui résulte de ce que la ligne neutre du quart d'onde ne correspond pas à l'axe de l'ellipse.

Dans ce cas, où les deux phénomènes biréfringence et dichroïsme sont superposés, non seulement on en est réduit, si on les détermine successivement, à faire des approximations, de préférence des approximations successives, mais les mesures restent quand même plus malaisées. La véritable méthode pour mesurer à la fois le dichroïsme et la différence de phase aurait consisté à utiliser l'appareil de Chaumont pour l'analyse d'une lumière elliptique dans le cas général. Malheureusement le laboratoire ne possédait pas cet appareil au moment où j'ai fait ces recherches

Dans le cas où je me suis placé, les observations étaient possibles en opérant comme il suit : On estime d'abord le dichroïsme ρ et puis on tourne le polariseur d'un angle égal à ρ dans un sens inverse pour compenser le dichroïsme. De cette façon la direction de la ligne neutre du quart d'onde correspondra à la direction de la vibration incidente, qui a subi le dichroïsme.

Activité électrique et magnétique des liqueurs mixtes.

11. Marche d'une expérience. — La liqueur mixte est constituée par un liquide isolant et par une poudre fine provenant du broyage d'un cristal. On laisse reposer quelques heures de façon que les grosses particules se déposent et afin que la vitesse de chute des particules qui restent dans la liqueur soit assez petite pour que l'état de cette dernière ne subisse pas de modifications sensibles pendant la durée d'une expérience.

La liqueur claire obtenue était introduite dans une cuve de Kerr. Cette cuve a 20,5 cm. de longueur et un diamètre de 1,7 cm. A l'intérieur de celle-ci plongent deux électrodes,

longues de 11,5 cm. et dont l'écartement peut varier de 0,3 cm. à 0,8 cm., suivant l'ordre de grandeur de la biréfringence à mesurer. Les deux bouts de la cuve sont fermés par deux lames de verre sans trempe.

Le champ électrique entre les deux électrodes de la cuve est produit par du courant alternatif de 115 volts et 42 périodes, soit directement soit après transformation à haut voltage. Je pouvais faire varier le potentiel entre 100 et 2.000 volts. Le champ électrique nécessaire pour obtenir une valeur limite maxima pour la biréfringence des liqueurs mixtes est de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre.

La liqueur étant introduite dans la cuve de Kerr et celle-ci placée suivant le dispositif déjà décrit (fig. 2), on cherchera d'abord si, en dehors de tout champ, en tournant l'analyseur, on peut éteindre l'une ou l'autre des plages; car il arrive parfois, que les plages restent également lumineuses et fortement éclairées lorsqu'on tourne l'analyseur. Ce fait n'arrive pas pour les liquides purs et il n'est gênant que pour les liqueurs qui contiennent en suspension des poudres de cristaux fortement biréfringents, tels que l'acide borique, le spath, la sidérose. Le phénomène est dû au fait que la lumière ayant traversé la liqueur mixte est *dépolarisée partiellement* par les particules cristallines en suspension. Afin qu'on puisse faire des mesures et apprécier l'égalité d'éclairement des plages, il faut diminuer la dépolarisation, en diminuant la quantité de particules cristallines en suspension. De toute façon la sensibilité dans l'appréciation de l'égalité d'éclairement des plages est entravée de ce fait.

12. Biréfringence électrique. — Le but des premières expériences était de trouver quelque relation entre le signe de la biréfringence électrique des liqueurs mixtes et les propriétés des substances servant à produire les poudres cristallines employées. Pour cela il fallait éliminer, autant que possible, tout autre facteur qui aurait pu influencer la biréfringence des liqueurs, comme la différence des indices optiques

du liquide et de la particule associée. D'après les observations de Chaudier, plus cette différence des indices est grande, plus la biréfringence de la liqueur est petite. Il faut donc constituer des liqueurs mixtes avec un liquide et une poudre d'indices moyens voisins.

Dans les premières expériences j'ai choisi le benzène d'indice $n = 1,50$ et le toluène d'indice $n = 1,49$ comme s'approchant le plus de l'indice moyen de la plupart des cristaux. Avec ces liquides, présentent une *biréfringence électrique positive*, le spath, le quartz, l'azotate de sodium, le sulfate de potassium, l'acide borique, l'acide citrique, l'acide benzoïque, le benzoate de chaux, la naphthaline ; et on a une *biréfringence négative* avec le zircon, le benzoate d'ammoniaque et la paratoluidine.

Cette liste montre que le nombre des cristaux qui donnent des liqueurs négatives est extrêmement réduit. Parmi ces substances il y a le zircon, qui ne vérifie pas la correspondance des indices et des constantes diélectriques (loi de Maxwell) et la paratoluidine, corps solide, qui selon toute probabilité, appartenant à la famille des toluidines, doit avoir une constante de Kerr négative.

Ce premier résultat m'a conduit à reprendre l'étude des liqueurs formées d'un liquide d'indice égal à l'indice moyen de la poudre cristalline, la poudre provenant d'un cristal uniaxe bien défini physiquement, pour pouvoir comparer les constantes diélectriques et les indices optiques.

J'ai eu recours à cet effet aux *cristaux uniaxes* suivants : spath, quartz, azotate de sodium, zircon, sidérose, tourmaline.

Le *spath*, d'indices principaux $n_e = 1,486$ et $n_o = 1,658$, cristal négatif, a fourni des liqueurs dont la biréfringence électrique β pour des champs de saturation est donnée dans le tableau suivant, quatrième colonne, ainsi que le dichroïsme ρ , cinquième colonne. Dans la première colonne est inscrit le liquide, formant la liqueur mixte et dans la deuxième son indice optique (d'après le *Recueil des Constantes physiques*).

Liquide	Indice	Champ électrique en volts/cm.	β	ρ
Sulfure de carbone	1,64	> 900 volts	+ 17°	— 12°5
Alcool h. benzylique ⁽¹⁾	1,54	»	+ 18	+ 1,0
Toluène.	1,49	»	+ 5	+ 5,5
Pétrole	1,44	»	— 0,6	+ 4,6
Alcool o. butylique	1,39	< 200 (?)	— 1,0	+ 1,3
Ether de pétrole	1,38	> 900	— 2,4	+ 1,6
Acétone.	1,36	< 200 (?)	— 1,7	+ 2,3

(¹) Le laboratoire possédait ce liquide qui présentait le précieux avantage d'être relativement dense et bon isolant.

L'alcool butylique et l'acétone donnent des liqueurs mixtes, dont la biréfringence de saturation ne peut pas être obtenue, parce qu'on ne peut pas pousser le potentiel appliqué jusqu'à la saturation, par suite de la grande conductibilité électrique de ces liquides.

Les résultats intéressants du tableau précédent sont les suivants : le spath constitue avec l'alcool homobenzylique, d'indice 1,54, la liqueur la plus biréfringente et la moins dichroïque, dans le champ électrique. Et le spath, optiquement négatif, donne dans ce cas une liqueur de biréfringence électrique positive.

Le *quartz*, cristal positif, d'indice $n_e = 1,553$ et $n_o = 1,544$ donne les liqueurs suivantes :

Liquide	n	$E \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	β^0	ρ^0
Sulfure de carbone	1,64	> 1.000	+ 1,4	+ 0,1
Alcool h. benzylique.	1,54	»	+ 2	0
Toluène.	1,49	»	+ 0,3	+ 0,2
Ether de pétrole	1,38	»	— 1,5	+ 0,6

Le quartz, optiquement positif, donne naissance à une liqueur mixte de biréfringence électrique positive.

L'azotate de sodium ($n_e = 1,33$ et $n_o = 1,58$) cristal négatif, présente la plus grande biréfringence électrique, de signe positif, lorsqu'il est associé à l'alcool h.benzylique :

Alcool h.benzylique

$$\beta = + 10^0 \quad \rho = - 1^03.$$

La sidérose (CO_3Fe), d'indices $n_e = 1,62$ et $n_o = 1,93$, cristal fortement négatif, présente les biréfringences suivantes avec les liquides :

Sulfure de carbone $\beta = + 13^0 \quad \rho = + 2^07$

Benzène $\beta = - 0,7 \quad \rho = + 5,5.$

La sidérose, d'indice moyen 1,75, constitue avec le sulfure de carbone, d'indice voisin, une liqueur de biréfringence positive dans le champ électrique.

La tourmaline (tourmaline verte) d'indices $n_e = 1,62$ et $n_o = 1,65$, cristal négatif, donne la liqueur suivante :

Sulfure de carbone $\beta = + 4^02 \quad \rho = 0.$

Le zircon ($n_e = 1,96$ et $n_o = 1,92$) est un cristal positif. Aucun des liquides employés pour former des liqueurs mixtes n'a l'indice moyen du zircon. D'après le sens de variation de la biréfringence électrique avec l'augmentation de l'indice du liquide constituant, on pourra au moins prévoir le signe de la biréfringence électrique que donnerait un liquide d'indice 1,9.

Voici les résultats :

Liquide	n	$E \frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	β	ρ
Sulfure de carbone .	1,64	500	— 1020	
Toluène.	1,49	»	— 0,65	
Pétrole	1,44	»	— 0,55	

La tendance du zircon à donner des liqueurs de plus en plus négatives avec les liquides de grand indice conduit à supposer que le zircon, cristal positif, donnerait une liqueur de biréfringence électrique négative, avec un liquide d'indice 1,9.

Il résulte de ces expériences que le spath, le quartz, l'azotate de sodium, la sidérose et la tourmaline, cristaux uniaxes positifs et négatifs forment toujours des liqueurs de biréfringence électrique positive, lorsqu'ils sont associés à un liquide de même indice que l'indice moyen du cristal; tandis que le zircon, dans les mêmes conditions, présente une biréfringence électrique négative.

13. Biréfringence électrique et constitution diélectrique du cristal. — Pour rendre compte du signe de la biréfringence électrique des liqueurs mixtes il faut considérer les constantes diélectriques des cristaux, puisque ce sont elles qui interviennent dans l'orientation d'une particule dans le champ électrique.

Désignons par K_{II} la constante diélectrique lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe et par K_I la constante diélectrique perpendiculaire à cet axe. La constante diélectrique est par suite définie pour une certaine direction du champ électrostatique. Cette constante diélectrique est égale au carré de l'indice des vibrations lumineuses pour lesquelles le vecteur électrique (vibration de Fresnel) a la même direction (c'est la relation de Maxwell, déduite de la théorie électromagnétique de la lumière). Pour un cristal uniaxe, la constante diélectrique suivant l'axe K_{II} correspondra donc à l'indice extraordinaire et la constante diélectrique normale à l'axe K_I à l'indice ordinaire. On pourra donc écrire, par convention :

$$K_{II} = K_e \quad \text{et} \quad K_I = K_o$$

et de cette façon on peut définir une constante diélectrique ordinaire (K_o) et extraordinaire (K_e) et ceci nous facilitera la définition du signe diélectrique du cristal.

Par analogie avec les définitions employées en Optique, désignons par cristal *diélectriquement positif*, celui pour lequel la constante diélectrique suivant l'axe est plus grande que la constante correspondant à une direction normale à l'axe, c'est-à-dire

$$K_{II} \text{ (ou } K_e) > K_I \text{ (ou } K_o)$$

et par cristal *diélectriquement négatif*, celui pour lequel on a

$$K_{II} < K_I$$

Quand un cristal suit la loi de Maxwell, $n^2 = K$, ses signes optique et diélectrique seront de même sens, tandis que s'il ne suit pas cette loi, les deux signes seront opposés. D'autre part si on construit les ellipsoïdes d'indice et de constante diélectrique d'un même cristal, qui suit la loi de Maxwell, on constatera que les deux grands axes de ces ellipsoïdes sont à angle droit, tandis que s'il ne suit pas cette loi, les deux grands axes se dirigeront suivant la même direction.

Dans le tableau suivant sont inscrites les deux constantes diélectriques des cristaux uniaxes utilisés dans les liqueurs précédentes et le signe diélectrique du cristal, d'après la définition que je viens d'indiquer.

Cristal	Signe optique	$K_{II}^{(1)}$ (ou K_e)	$K_I^{(1)}$ (ou K_o)	$K_e - K_o$	Signe diélectrique
Spath	—	8,00	8,50	— 0,50	—
Quartz	+	4,60	4,32	+ 0,28	+
Azotate de Na	—	...	...	...	
Zircon	+	12,60	12,80	— 0,20	—
Sidérose	—	6,90	7,90	— 1,00	—
Tourmaline	—	5,65	6,75	— 1,10	—

(¹) GRAETZ. *Handbuch der Elektrizität und Magnetismus*, t. I, p. 195 (article Dielektrizität, par E. Schrödinger, 1914).

En comparant les signes optique et diélectrique de ces

cristaux uniaxes on constate qu'ils se correspondent, sauf pour le zircon. Cette constatation conduit tout de suite à l'énoncé suivant pour le signe de la biréfringence.

La biréfringence électrique d'une liqueur mixte, constituée par une poudre cristalline uniaxe et un liquide de même indice, sera positive si les signes optique et diélectrique du cristal associé sont de même sens et négative pour des signes optique et diélectrique opposés.

14. Biréfringence magnétique. — La liqueur étudiée est introduite dans un tube de verre de 6 cm. de longueur et de 0,8 cm. de diamètre intérieur, et fermé aux bouts par des lames très minces de verre, qu'on découpe dans une plaque extramince, employée en spectrographie, après lui avoir enlevé la gélatine.

Un petit électro-aimant donnait pour un entrefer de 1,2 cm. entre pièces polaires de 3 cm. $\times$ 3 cm. et pour 22 ampères un champ de 5200 unités, mesuré au moyen d'un fluxmètre Grassot.

Avec ce champ il n'y a que la liqueur de sidérose qui atteint la biréfringence limite de saturation.

Voici le résultat des mesures avec les uniaxes déjà utilisés dans le champ électrique et pour un champ de 5.200 gauss :

Cristal	Liquide	Biréfringence magnétique β_m	Dichroïsme magnétique ρ_m
Spath . . .	Sulfure de carbone.	+ 17 ⁿ	— 10 ^o
» . . .	Alcool h. benzylique.	+ 15	+ 1,5
» . . .	Benzène.	+ 4,7	+ 5,5
» . . .	Eau.	— 2,5	+ 1,5
Quartz. . .	Alcool h. benzylique.	— 1,6	0
Azotate de Na.	»	+ 4,8	— 1,3
Zircon. . .	Sulfure de carbone.	+ 1,3	+ 0,8
Tourmaline .	»	+ 4,7	— 0,4
Sidérose . .	»	— 30,0	— 9
» . . .	Benzène.	— 1,5	— 15
» . . .	Pétrole.	+ 1,5	— 12
» . . .	Ether de pétrole.	+ 7,4	— 1,3

Le résultat de ces expériences est le suivant : la biréfringence magnétique est *positive* pour les liqueurs mixtes constituées avec des poudres de spath, azotate de sodium, zircon, tourmaline et *négative* avec des poudres de sidérose, quartz.

15. Biréfringence magnétique des liqueurs mixtes et constitution magnétique des particules cristallines. — Suivons la même voie que pour la biréfringence électrique et définissons le signe magnétique d'un cristal anisotrope.

Je conviendrai ⁽¹⁾, pour ne pas tenir compte du para- ou diamagnétisme du cristal, mais du magnétisme simplement, de prendre désormais les susceptibilités magnétiques en *valeur algébrique*, c'est-à-dire en leur maintenant le signe + pour les para-, et — pour les diamagnétiques, et je les comparerai dans ces conditions.

Désignons par κ la susceptibilité magnétique suivant l'axe et par κ' celle normale à cette direction. Par analogie avec ce que j'ai déjà dit à l'occasion des constantes diélectriques, on peut appeler *susceptibilité extraordinaire*, la susceptibilité axiale κ et *susceptibilité ordinaire* la susceptibilité normale à l'axe κ' , c'est-à-dire :

$$\kappa = \kappa_e \text{ et } \kappa' = \kappa_o.$$

Je désigne comme cristal *magnétiquement positif*, celui pour lequel la susceptibilité magnétique, en valeur algébrique, est plus grande suivant la direction normale :

$$\kappa > \kappa'$$

et *magnétiquement négatif*, lorsque

$$\kappa < \kappa'.$$

Dans le tableau ci-après sont inscrites les susceptibilités des cristaux uniaxes employés dans les liqueurs mixtes, ainsi

(1) Déjà M. CORRON (*Symétrie des cristaux*, p. 169, note 2) a considéré les perméabilités magnétiques pour n'avoir pas à distinguer les corps diamagnétiques et les corps paramagnétiques.

que les signes magnétiques des cristaux, cinquième colonne, tels qu'ils résultent de la définition précédemment donnée. Dans la quatrième colonne j'ai ajouté aussi le signe, tel qu'on le trouve dans les Traités de Physique, précédé de la lettre *d* (dia) ou *p* (paramagnétique).

Cristal	$\chi = \chi_e^{(1)}$	$\chi' = \chi_o^{(1)}$	Signe para (<i>p</i>) ⁽²⁾ ou dia (<i>d</i>)	Signe magnétique du cristal	Signe optique
Spath . . .	— 11, 10 ⁻⁷	— 9,87.10 ⁻⁷	<i>d</i> +	—	—
Quartz . .	— 12,4 »	— 12,2 »	<i>d</i> +	—	+
Azotate de Na . . .			<i>d</i> +	—	—
Zircon . .	+ 33,7 »	— 7,84 »	<i>d</i> —	+	+
Tourmaline	+ 23,2 »	+ 34,7 »	<i>p</i> —	—	—
Sidérose .	+ 1174,0 »	+ 646,0 »	<i>p</i> +	+	—

(1) Les valeurs des susceptibilités sont données d'après Voigt et Kinoshita pour le spath, le quartz, le zircon, la tourmaline et d'après Foex, au laboratoire de P. Weiss, pour la sidérose.

(2) Les signes avec la notation *d* et *p* sont tirés de WINKELMANN, *Handbuch der Physik*, t. 5, p. 297.

On voit que le spath, l'azotate de sodium, le zircon et la tourmaline possèdent des structures optique et magnétique de même signe, tandis que le quartz et la sidérose ne possèdent pas le même signe. Or, ce sont précisément ces deux derniers cristaux qui donnent naissance à des liqueurs de biréfringence magnétique négative.

La convention que j'ai adoptée permet donc d'énoncer, comme pour la biréfringence électrique, la règle suivante :

La biréfringence magnétique d'une liqueur mixte, constituée par une poudre cristalline et un liquide de même indice, sera positive si les signes optique et magnétique du

cristal sont de même sens; elle sera négative si les deux signes sont de sens opposés.

16. Liqueurs mixtes soumises à la fois au champ électrique et au champ magnétique.

J'ai rapporté dans l'Introduction les travaux de Cotton sur l'action simultanée de deux champs sur un liquide pur ou sur une liqueur mixte.

J'ai repris l'étude de l'action simultanée des deux champs, en utilisant des liqueurs mixtes constituées avec des poudres de cristaux uniaxes, bien connus physiquement, et en tenant compte des résultats trouvés précédemment.

Désignons par β_e , β_m , β_{em} ce que devient la biréfringence de la liqueur lorsqu'elle est soumise respectivement à l'action du champ électrique, du champ magnétique, ou à l'action simultanée de ces deux champs. Admettons que β_e et β_m soient de signe contraire. Si les deux champs sont parallèles ou perpendiculaires entre eux et perpendiculaires tous les deux au faisceau lumineux, l'expérience fournit respectivement les inégalités suivantes :

$$\frac{\beta_{em}}{\beta_e + \beta_m} < 1 \quad \text{et} \quad \frac{\beta_{em}}{\beta_m - \beta_e} > 1.$$

Expliquons ces résultats dans le cas des cristaux uniaxes.

Le fait principal dans ces phénomènes, c'est la *saturation*. La biréfringence à saturation sera la même pour un champ électrique et pour un champ magnétique, puisque tous les deux ne font qu'orienter les particules de la liqueur; la biréfringence constatée appartient à ces dernières.

Considérons deux champs H_e (électrique) et H_m (magnétique) croisés et agissant simultanément sur une liqueur mixte de biréfringences de signes opposés. On peut remplacer le champ H_m par un champ électrique à angle droit, parallèle à H_e , ayant une certaine valeur H'_e qui pourra être déterminée d'après les constantes magnétiques et diélectriques du cristal. Donc l'ensemble de champs croisés H_e et H_m peut

être remplacé par la somme H_e et H'_e de deux champs électriques parallèles. Or, par suite de l'existence d'une saturation, si à un champ H_e on ajoute un champ H'_e , l'effet de l'ensemble n'est pas la somme des actions de H_e et H'_e pris séparément, mais un effet plus petit que la somme et le rapport $\frac{\beta_{em}}{\beta_e + \beta_m}$ sera plus petit que 1 et dépendra du point où on se trouve sur la courbe de saturation et de la valeur du nouveau champ ajouté. De même on peut raisonner pour le cas où les deux champs H_e et H_m sont parallèles; alors les effets se retranchent et le rapport $\frac{\beta_{em}}{\beta_m - \beta_e}$ doit être plus grand que l'unité.

Quand les champs H_e et H_m sont faibles, c'est-à dire quand on se trouve sur la partie linéaire de la courbe de saturation, les effets des deux champs s'ajoutent ou se retranchent presque exactement et les rapports considérés plus haut sont voisins de l'unité. Et précisément Cotton, Mouton et Drapier ont trouvé que les écarts avec la loi d'additivité sont moins marqués lorsqu'on emploie des champs faibles ou des particules plus petites.

Le troisième cas, celui où l'un des champs est parallèle au faisceau lumineux, est bien plus intéressant et pourra nous fournir des renseignements sur la structure physique de la particule cristalline en suspension.

J'ai fait des expériences qui ont porté sur des liqueurs mixtes provenant de deux cristaux, la *sidérose* et le *spath*, qui sont plus propres à éprouver de grandes variations de biréfringences; en outre je devais, en me basant sur les résultats déjà acquis, obtenir des variations de sens *contraires* avec ces deux sortes de liqueurs; ce que l'expérience a confirmé.

Le champ choisi pour être disposé parallèlement au faisceau lumineux a été le champ magnétique, en raison de la disposition des appareils.

Un tube de Kerr de 5,3 cm. de longueur, avec deux électrodes intérieures, verticales, longues de 4,5 cm., est introduit dans l'entrefer d'un électro-aimant Ruhmkorff (fig. 4), qui pouvait fournir avec un courant de 22 ampères, 1200 unités dans un entrefer de 5,9 cm., entre les pièces polaires percées. Le faisceau lumineux FL traverse parallèlement aux deux électrodes le tube de Kerr E, placé entre ces pièces polaires, il est donc parallèle aux lignes de force magnéti-

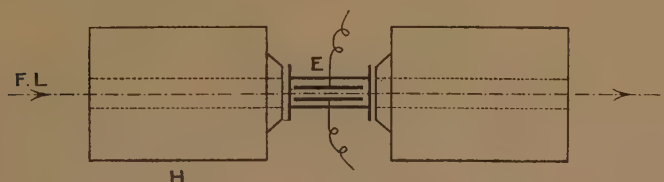


Fig. 4.

ques et normal au champ électrique. Cet ensemble est placé dans le dispositif de la figure 2.

La vibration incidente subira une rotation magnétique de son plan de polarisation, dans le cas du sulfure de carbone par exemple, et une rotation produite par le dichroïsme électrique de la liqueur mixte. Dans la mesure de la biréfringence il faut tenir compte de cette rotation du plan de polarisation et faire la correction en tournant le polariseur d'un angle égal, en sens inverse.

Si on applique le champ magnétique seul, la liqueur ne manifeste pas de biréfringence, par raison de symétrie ; on a donc $\beta_m = 0$. En appliquant le champ électrique seul, on aura une biréfringence β_e et un dichroïsme ρ_e . Quand les deux champs agissent à la fois on a β_{em} et ρ_{em} .

Voici les résultats pour la sidérose et le spath :

Liqueur	H_e	β_e	H_m longitudinal	β_{em}	$\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$
Sidérose. Sulfure de carbone.	200 $\frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	3 ^o 4	150 gauss	+ 0 ^o 9	0,26
			240 »	+ 0,4	0,12
			500 »	+ 0,2	0,06
			900 »	inappréciable	0,00
	350 $\frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	+ 6 ^o 5	150 gauss	+ 2 ^o 7	0,41
			275 »	+ 2,5	0,38
			800 »	+ 1,5	0,23
			1.000 »	+ 1,0	0,15
	380 $\frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	— 0 ^o 5	150 gauss	— 0 ^o 3	0,6
			320 »	— 0,15	0,3
			150 »	— 0,3	0,43
			250 »	— 0,2	0,3
Sidérose. Pé-trole.	»	0	»	0	»
Sidérose. Ether de Pétrole.	670	— 0,7	150 »	— 0,3	0,43
			250 »	— 0,2	0,3
	500	+ 3,8	1.200 »	+ 5,0	1,3
			1.200 gauss	+ 2 ^o 5	1,4

Le résultat principal de ces expériences est que le rapport $\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$ est plus petit que l'unité ($\frac{\beta_{em}}{\beta_e} < 1$), dans le cas des liqueurs de sidérose, et tend vers zéro, lorsque le champ magnétique croît. Le même rapport est plus grand que l'unité ($\frac{\beta_{em}}{\beta_e} > 1$) dans le cas des liqueurs de spath et il est probable que plus le champ H_m est grand et H_e petit, plus ce rapport croît; il doit tendre vers 2, comme on verra plus loin.

Un fait remarquable se manifeste lors de l'établissement du champ magnétique, lorsqu'on utilise une liqueur de sidérose.

J'ai déjà indiqué que lorsqu'on introduit une liqueur cristalline sur le trajet du faisceau lumineux dans un appareil à pénombres, les deux plages deviennent parfois fortement éclairées par suite de la dépolarisation de la lumière par les particules cristallines en suspension. C'est ce qui arrive pour la liqueur de sidérose.

Si dans de telles conditions, on fait agir le champ magnétique, parallèle au faisceau lumineux, les deux plages s'assombrissent tout d'un coup pour la sidérose ou deviennent plus éclairées pour le spath, les deux plages restant toujours également éclairées entre elles. Dans le cas de la sidérose, l'axe optique s'oriente parallèlement aux lignes de forces magnétiques et le rayon lumineux traverse les particules suivant l'axe ; leur biréfringence n'intervient pas et, par suite, la dépolarisation, qui en est une conséquence, tend vers zéro. Le spath, au contraire, tend à orienter son axe perpendiculairement à ces lignes, toute la biréfringence de la particule tend à intervenir dans la dépolarisation, qui va être de ce fait augmentée.

17. *Saturation de la biréfringence.* — La biréfringence des liqueurs mixtes ne suit pas la loi du carré du champ, comme les liquides purs, mais tend vers une saturation. Les courbes indiquant comment cette saturation s'établit varient d'une liqueur à l'autre. J'ai fait des expériences, pour comparer entre elles ces lois de variations pour diverses liqueurs, en m'arrangeant de façon qu'elles renferment des particules de grosseur comparable. Pour cela, j'ai utilisé ces liqueurs après un temps égal à 3 heures, après leur formation. Pour caractériser par un nombre l'ascension plus ou moins rapide d'une courbe champ-biréfringence, je calcule pour chaque centaine de volts le rapport $\frac{d\beta}{\beta}$; en le divisant par

l'accroissement relatif du champ $\frac{dE}{E}$, on obtient le rapport

$$\frac{d\epsilon}{dE} \cdot \frac{E}{\epsilon}$$

qui nous fournira alors des nombres comparables, pour les courbes concernant des substances différentes. J'ai considéré alors arbitrairement le champ H_s , tel que ce rapport prenne le dixième de la valeur qu'il avait pour la première centaine de volts. J'ai trouvé de cette manière les valeurs suivantes des champs H_s , pour la biréfringence électrique :

Cristal	H_s en $\frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	Différence des constantes diélectriques ΔK	$H_s^2 \cdot \Delta K$
Spath	800 $\frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	0,50	$32 \cdot 10^4$
Quartz	1 350 »	0,28	51 »
Tourmaline	530 »	1,10	31 »
Sidérose	600 »	1,00	36 »
Zircon		0,20	
Acide borique	160 »		
Benzoate de chaux	350 »		

Dans le tableau précédent, j'ai ajouté la différence des constantes diélectriques principales du cristal. On constate que plus cette différence ΔK est grande et plus le champ H_s de saturation est faible. J'ai essayé une relation de la forme :

$$(9) \quad H_s^2 = \frac{\text{Constante}}{\Delta K}.$$

La quatrième colonne du tableau précédent, qui donne le produit $H_s^2 \cdot \Delta K$ calculé, montre que cette formule rend assez

bien compte du phénomène. Dans le même tableau, j'ai ajouté deux liqueurs mixtes, bien qu'elles fussent formées avec des cristaux biaxes, et qui donnent facilement des liqueurs biréfringentes saturées; ce sont l'acide borique (— pétrole) dont le champ H_s de saturation est l'un des plus faibles, 160 volts-cm., et le benzoate de chaux (— benzène) avec 350 volts-cm.

La saturation dans le champ magnétique est plus difficile à réaliser parce qu'elle nécessite l'emploi de puissants électro-aimants. Avec l'électro-aimant que j'utilisais et qui pouvait fournir 5 200 unités au plus, on peut obtenir la saturation pour la sidérose avec 800 gauss environ et pour l'acide borique avec 4 200 gauss; la saturation d'une liqueur de spath doit se réaliser pour un champ bien au delà de 5 000 gauss. Pour les autres cristaux, le champ magnétique de saturation ne se laisse même pas entrevoir. Or, les deux corps sidérose et spath ont des différences de susceptibilité $\Delta\chi$ les plus grandes, il est donc possible que, pour la saturation magnétique, une relation de la forme (9) soit valable. La différence des susceptibilités magnétiques de la sidérose étant $\Delta\chi = 528.10^{-7}$, son champ H_s de saturation 800 gauss, si la relation (9) est applicable pour la saturation magnétique, il faudrait 20 000 gauss pour faire obtenir la saturation d'une liqueur de spath et 50 000 pour le quartz, les particules ayant des dimensions du même ordre que celles qui existaient dans mes liqueurs.

18. Variation de la biréfringence avec la longueur d'onde. — Pour diverses longueurs d'onde de la lumière incidente, la biréfringence d'une liqueur mixte décroît lorsque la longueur d'onde croît. Cette variation, avec la longueur d'onde, serait intéressante à connaître, pour savoir si elle est parallèle à la variation analogue pour le cristal pur, ou si le fait de l'orientation des particules dans un autre milieu constitue la liqueur mixte comme une individualité différente, avec ses lois propres. Dans ce dernier cas, la

variation de la biréfringence doit suivre la loi de Havelock.

Pour faire des mesures un peu précises, il faut choisir des liqueurs mixtes qui ne présentent pas de dichroïsme, en associant un cristal à un liquide de même indice moyen. Quant au champ utilisé, il est préférable de choisir le champ magnétique, pour n'être pas gêné par la conductibilité. J'ai fait quelques mesures pour la liqueur spath-alcool h. benzylique, pour un champ de 2 200 gauss, mais il n'y a que les mesures pour $\lambda_0,578 \mu$ et $\lambda_0,546 \mu$ qui aient quelque précision (erreur $< 0^{\circ}1$) tandis que celles pour $\lambda_0,65 \mu$ (centre optique d'une bande du spectre continu) et les mesures pour $\lambda_0,436$ (radiation bleue du mercure) n'ont plus la même précision ⁽¹⁾.

Je donne quelques nombres afin de montrer le sens de la variation de la *biréfringence magnétique* (spath-alcool h. benzilique) pour 2 200 gauss:

$$\begin{array}{lll} \lambda = 650 \mu & = 578 & = 546 \\ \rho = + 5^{\circ}1 & = + 5^{\circ}5 & = + 5^{\circ}7 \end{array}$$

Avec une liqueur spath-pétrole, qui présente une biréfringence presque nulle, le *dichroïsme magnétique* varie de la manière suivante :

$$\begin{array}{lll} \lambda = 650 \mu & = 578 & = 546 \\ \rho = + 3^{\circ} & = + 3^{\circ} & = + 3^{\circ}2 \end{array}$$

Le dichroïsme varie extrêmement peu avec la longueur d'onde et d'autres liqueurs mixtes ont donné des résultats analogues.

19. Liqueurs mixtes et les phénomènes de Kerr et de Cotton-Mouton pour les solutions. — Les biréfringences des liqueurs mixtes sont un modèle un peu grossier des phénomènes de Kerr et de Cotton-Mouton des liquides purs.

⁽¹⁾ La sensibilité de la méthode polarimétrique, avec lame demi-onde pour le jaune et utilisée pour la radiation bleue de mercure, est très réduite.

L'orientation des particules cristallines anisotropes correspond à l'orientation des molécules anisotropes.

On a vu que les biréfringences électrique et magnétique des liqueurs mixtes sont le plus souvent positives, et que bien plus rarement elles sont négatives. Les expériences précédentes ont mis en évidence que le signe négatif est dû au fait que l'anisotropie diélectrique du cristal ne correspond pas à l'anisotropie optique, ces anisotropies étant distinguées d'après la loi de Maxwell $n^2 = K$.

Les liquides purs, eux aussi, présentent rarement des constantes de Kerr et de Cotton-Mouton négatives. Si l'analogie avec les liqueurs mixtes est permise, on pourra affirmer que le signe négatif est dû à la non-correspondance des anisotropies diélectrique ou magnétique et de l'anisotropie optique de la molécule. De plus, comme les anisotropies diélectrique et magnétique ne se correspondent pas nécessairement, les signes des biréfringences électrique et magnétique, soit des liquides purs, soit des liqueurs mixtes, ne seront pas nécessairement les mêmes.

Voici quelques expériences qui, à mon avis, renforcent ce rapprochement entre les phénomènes présentés par les liquides purs ou les liqueurs mixtes :

L'acide benzoïque, la naphthaline et la paratoluidine se dissolvent dans le toluène et dans le benzène. On peut, par conséquent, mesurer la constante de Kerr de ces dissolutions. Avec l'appareil décrit plus haut, pour un voltage de 2.350 volts, pour un écartement des électrodes de 0,33 cm. environ et pour une épaisseur de 11,5 cm., j'ai obtenu une biréfringence positive de 12' pour le toluène. En dissolvant dans le toluène de l'acide benzoïque (55 g. par litre) j'ai obtenu une biréfringence positive plus grande ; en dissolvant de la p. toluidine (80 g. par litre) la biréfringence électrique de la dissolution s'annule. De même, la naphthaline dissoute dans le benzène (200 g. par litre) augmente la biréfringence électrique du benzène. Ces mesures doivent être reprises dans de

meilleures conditions expérimentales ; pourtant on peut retenir, dès à présent, le sens des résultats : l'acide benzoïque et la naphthaline augmentent la biréfringence positive de leurs solvants, tandis que la paratoluidine diminue cette biréfringence.

Prenons les dissolutions précédentes ; en leur ajoutant des cristaux en excès, on aura des liqueurs mixtes, dont la biréfringence électrique est facile à constater pour des champs faibles, de quelques centaines de volts par cm.

On obtient de cette manière :

Toluène, acide benzoïque + cristaux a. benzoïque
 $\beta = + 1^{\circ}$;

Toluène, paratoluidine + cristaux p. toluidine $\beta = - 0^{\circ}3$;

Benzène, naphthaline + cristaux naphthaline $\beta = + 2^{\circ}$.

Donc, les biréfringences de ces liqueurs mixtes possèdent les mêmes signes dans le champ électrique que les dissolutions correspondantes. Dans les liqueurs mixtes, ce sont les cristaux qui, par leur orientation, provoquent le phénomène et, dans les dissolutions, ce sont les molécules qui jouent le même rôle. Il me paraît probable que l'anisotropie des cristaux se continue jusqu'aux molécules, en restant identique dans les deux cas ⁽¹⁾.

Les cristaux qui donnent une liqueur positive, augmentent la constante de Kerr de la solution, ceux qui donnent des liqueurs négatives la diminuent. Dans le cas de la naphthaline on devait s'attendre à ce qu'elle présente une constante de Kerr positive, comme tous les hydrocarbures liquides ; et dans celui de la paratoluidine, d'avoir une constante négative, comme les anilines. Par suite, dans les deux cas, pour les liquides purs et pour les liqueurs mixtes, le signe de la biréfringence est dû aux anisotropies diélectrique, magné-

⁽¹⁾ Cette conclusion prête à l'objection qu'il existe des cristaux dimorphes et que l'image simple que je me fais des cristaux ne peut pas être juste dans tous les cas.

tique et optique de la molécule en dissolution ou du cristal en suspension.

Cette analogie explique aussi pourquoi le phénomène de Cotton-Mouton est tellement petit par rapport à celui de Kerr et pourquoi il faut employer des champs magnétiques intenses pour le mettre en évidence. En effet, l'orientation d'un cristal, voire d'une molécule, dépend de la différence des susceptibilités magnétiques suivant deux directions principales, et dans la majorité des cas, ces différences sont extrêmement petites et, par suite, les couples qui orientent la particule extrêmement faibles.

Des expériences analogues à celles effectuées dans le champ électrique pourraient être réalisées dans le champ magnétique et pourraient nous fournir des renseignements sur le rapport entre l'anisotropie magnétique du cristal et de la molécule. L'acide borique, par exemple, est tout indiqué pour de pareilles expériences. En effet, il possède une anisotropie magnétique cristalline très grande, peut-être comme celle des cristaux paramagnétiques, ce qui nous est indiqué par la saturation de ses liqueurs mixtes, saturation réalisée par un champ de l'ordre de 4 000 unités. En outre, l'acide borique est très biréfringent et il donne des dissolutions avec l'eau et les alcools, surtout avec la glycérine.

Il faudrait chercher alors dans un champ magnétique puissant si les dissolutions de l'acide borique présentent le phénomène de Cotton-Mouton et il faudrait alors voir si leur biréfringence magnétique est positive comme celle des liqueurs mixtes, constituées avec l'acide borique.

20. *Biréfringence électrique du verre pilé en suspension.*

— Parmi les substances qui constituent des liqueurs actives, il existe une substance qui n'est pas cristalline à l'état ordinaire et qui, pourtant, rend la liqueur active au même titre que les cristaux : c'est le verre pilé. Voici quelques biréfringences obtenues avec des liqueurs de verre en poudre, pour un champ de 900 volts-cm. :

Sulfure de carbone	$\beta = + 0^{\circ}3$	$\rho = - 0^{\circ}3$
Toluène	$+ 2^{\circ}$	0
Pétrole	$+ 0,25$	
Acétate d'amylo		$+ 0,3$
Ether de pétrole	$- 0,4$	$+ 0,1$

Ces expériences ont été effectuées avec de la poudre de verre datant de quelques années. Avec une poudre de verre pyrex, ou de verre courant, mise en suspension dans le toluène, on n'obtenait que des biréfringences de l'ordre de $0^{\circ}3$ jusqu'à $0^{\circ}5$. Les larmes bataviques, dont le verre est fortement trempé, fournissaient des liqueurs dont la biréfringence était du même ordre de grandeur que celle du verre courant.

La dépolarisation de la lumière par les liqueurs contenant du verre pilé est de l'ordre de la dépolarisation des liqueurs contenant de la poudre de quartz.

Comment expliquer ces résultats, puisque le verre est une substance non cristallisée, ou comment expliquer l'orientation des particules de verre dans le champ électrique?

On pourrait supposer d'abord que par le broyage du verre, les particules acquièrent des déformations permanentes, qui rendent les particules anisotropes. Or, des expériences que j'ai faites sur des lames de verre ont montré que l'écroutissage ou les chocs répétés, ne leur donnent pas de déformations, laissant des traces plus de 10 à 15 minutes après la suppression de la cause.

Il reste une autre explication : le verre n'est pas cristallin, mais par broyage, par la chaleur et l'énergie mécanique empruntée aux chocs, il arrive une dévitrification, un changement de structure. La solution surfondue qu'est le verre, fondrait et cristalliserait par resolidification instantanée.

Il y aurait une manière de s'en convaincre, ce serait de faire la radiographie des poudres de verre, par exemple par le procédé Debye-Scherrer, ou simplement de chercher les

halos, donnés par les poudres cristallines, lorsqu'elles sont traversées par un faisceau de rayons X.

Activité électro- et magnéto-optique des liqueurs qui tiennent des poudres métalliques en suspension.

21. Des suspensions métalliques. — En étudiant la biréfringence électrique du toluène, ayant séjourné sur du sodium, j'ai constaté que ce corps présentait une biréfringence négative, alors que celle du toluène pur est positive. Le phénomène présentait les caractères qu'on lui connaît pour les liqueurs mixtes : avec un champ faible, quelques centaines de volts, la biréfringence atteignait rapidement une valeur de saturation et ne disparaissait que progressivement après la suppression du champ. L'effet observé doit être attribué à des particules en suspension, car la filtration du toluène le fait disparaître.

Ces faits m'ont conduit à rechercher si les liquides qui renferment des poudres métalliques en suspension présentent une biréfringence dans le champ électrique ou magnétique. A ma connaissance, il n'y a aucune recherche à ce sujet, sauf une expérience de Cotton et Mouton⁽¹⁾ sur le fer pulvérisé par l'arc électrique dans la glycérine. Les grains en suspension sont dans ce cas visibles au microscope et forment une véritable suspension de fer à l'état métallique. Les auteurs signalent que cette liqueur de fer présente un dichroïsme magnétique très net.

J'ai utilisé les poudres des métaux suivants : Hg, Mg, Al, Sb, Cu, Zn, Fe, Ni, Cd, Bi. Ces poudres étaient mêlées au liquide étudié, benzène, pétrolé, etc. Après agitation du

⁽¹⁾ A. COTTON et H. MOUTON. *Annales de Ch. et de Ph.*, 11, 1907, p. 198.

liquide avec la poudre métallique, on laisse reposer, on décante et la liqueur limpide est introduite soit dans une cuve de Kerr à deux électrodes verticales, entre lesquelles on établit le champ électrique (courant alternatif d'un transformateur), soit dans un tube placé dans l'entrefer de l'électro-aimant.

Dans le cas du mercure on obtient des suspensions de ce métal, en agitant simplement une goutte de mercure avec le liquide étudié, si bien que le liquide toujours limpide contient des particules ténues de mercure en suspension, l'effet électro-optique les mettant en évidence.

Les poudres des métaux utilisés étaient assez fines pour rester des jours entiers en suspension et parfois des semaines, sauf pour celles de Cd et de Bi, dont je n'ai pas pu me procurer des poudres fines.

22. Effet électro-optique. — Tous les liquides renfermant des poudres fines métalliques en suspension présentent dans le champ électrique, quel que soit le liquide associé, une *biréfringence négative*, c'est-à-dire de même signe que celle du verre comprimé suivant la direction des lignes de force.

Le dichroïsme est de signe négatif, sauf pour les liqueurs dérivées du Ni et du Zn, qui manifestent un dichroïsme électrique positif.

Dans le tableau de la page 45 sont inscrits les angles β_e et ρ_e qui mesurent la biréfringence et le dichroïsme électriques des diverses liqueurs métalliques, en lumière jaune du mercure (λ 578 m μ) et pour le condensateur de Kerr déjà décrit (11,5 cm. longueur des plaques du condensateur).

La saturation de la biréfringence est atteinte pour des champs de l'ordre de 200 jusqu'à 500 volts/cm. pour tous les métaux, excepté pour le mercure qui à 3000 volts/cm. n'atteint pas encore la saturation, ce qui doit tenir probablement à la petitesse des particules de mercure en suspension. A remarquer aussi la forte biréfringence négative des liqueurs de mercure (-10^0 pour 3000 volts/cm.).

Poudre métallique	Liquide associé	Champ volts/cm	ρ_e	ρ_n
Mg	Sulfure de carbone.	500	— 0,05	0
»	Alcool h. benzylique.	»	— 2,1	— 1,5
»	Benzène.	»	— 0,7	— 0,3
»	Ether de pétrole.	»	— 0,6	— 0,3
Sb	Alcool h. benzylique.	»	— 2,9	— 1,0
Al	»	»	— 1,8	— 0,4
Cu	»	»	— 1,5	— 0,5
Fe	»	»	— 1,0	— 0,2
Cd	»	»	— 0,4	— 0,2
Bi	»	»	— 0,1	0
Ni	»	»	— 1,0	+ 0,4
»	Toluène.	»	— 1,0	+ 0,3
»	Ether de pétrole.	»	— 0,6	+ 0,3
Zn	Alcool h. benzylique.	»	— 0,3	+ 0,1
»	Benzène.	»	— 0,3	+ 0,1
»	Pétrole.	»	— 0,15	+ 0
Hg	Alcool h. benzylique.	»	— 3,6	— 0,5
»	Pétrole.	500	— 6,5	»
»	»	700	— 7,5	— 2,2
»	»	1.300	— 8,5	»

La biréfringence ne disparaît pas en même temps que le champ, il y a un temps de relaxation de deux minutes environ pour tous les métaux, sauf pour les liqueurs dérivant du mercure, dont la biréfringence disparaît presque instantanément. Ceci doit tenir à la même cause, que la lenteur avec laquelle s'établit la saturation, c'est-à-dire à la petitesse des particules en suspension et probablement aussi à la forme de ces particules, qui peut s'approcher d'une sphère.

Toutes ces liqueurs métalliques présentent, en dehors de tout champ électrique ou magnétique, une faible biréfringence spontanée positive, due probablement à la chute des particules. Voici quelques valeurs :

Hg	Ni	Al	Fe	Mg
β spontanée + 0,2	0	+ 0,6 jusqu'à $\pm 1,0$	+ 0,3	+ 0,2

Le mercure manifeste aussi un faible dichroïsme spontané positif.

23. Effet magnéto-optique. — Dans le champ magnétique, les diverses liqueurs se comportent différemment : les liqueurs qui contiennent du fer ou du nickel prennent leur valeur limite de biréfringence pour un champ faible, respectivement 20 ou 500 gauss, tandis que celles qui contiennent d'autres métaux manifestent une très faible biréfringence pour 3000 gauss. Cette faible biréfringence pourrait être due à des traces de fer contenues dans les poudres que j'ai employées. En effet les poudres de Cu, Al, Sb, analysées à une balance magnétique, genre Curie, se montraient fortement paramagnétiques, alors que les mêmes métaux purs sont diamagnétiques. Par suite les poudres employées contenaient des traces de fer.

Voici les biréfringences magnétiques obtenues avec les diverses poudres métalliques, pour une épaisseur de liquide de 6 cm. et pour la radiation jaune du mercure (λ 0,578 μ) :

Métal	Liquide associé	H en gauss	β_m	ρ_m
Fe	Alcool h. benzylique.	20	— 1 ⁰⁵	— 0 ⁰⁴
Ni	» »	500	— 0,6	+ 0,1
Al	» »	3 000	— 0,8	— 0,2
Mg	» »	»	— 0,3	— 0,2
Cu	» »	»	— 0,3	— 0,1
Sb	» »	»	— 0,4	— 0,2
Zn	» »	»	0	0
Bi	» »	»	0	0

On voit sur ce tableau que tous les métaux donnent des liqueurs présentant une *biréfringence magnétique négative* ; le dichroïsme magnétique de ces métaux, sauf pour le nickel, est négatif. Il y a donc identité avec ce qui se passe dans le champ électrique. La différence existe seulement en

ce qui concerne la saturation. Pour le fer, cette saturation est obtenue simplement en approchant un petit aimant du tube qui contient la liqueur à expérimenter, ou par la simple action du magnétisme rémanent de l'électro-aimant.

Le champ nécessaire à cette saturation a été déterminé de la façon suivante :

Un solénoïde S_1S_2 (fig. 5) est placé de manière que les

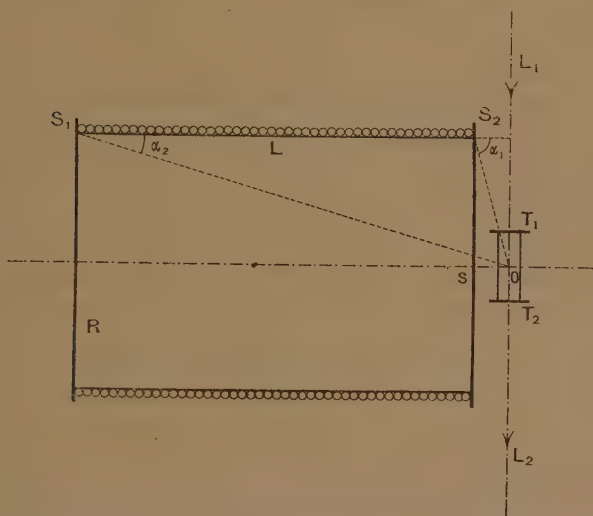


Fig. 5.

lignes de force soient normales au tube T_1T_2 contenant la liqueur de fer et au faisceau lumineux L_1L_2 . Si, à travers le solénoïde, passe un courant de I ampères, le champ produit au point O sera donné par la formule :

$$H = 0,2 \pi n I (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)$$

où les angles α_1 et α_2 sont donnés par la figure 5 et n est le nombre de spires par unité de longueur. Les dimensions de ce dispositif étaient : longueur du solénoïde 16,5 cm. ; rayon $R = 5,5$ cm. ; distance $SO = 1,2$ cm. ; $n = 13$ spires par

centimètre de longueur; longueur du tube $T_1 T_2 = 3$ cm. Le courant qui donnait la saturation de la liqueur de fer était, suivant la grosseur des particules, de 2 à 4 ampères. On calcule pour H un champ de saturation de 12 à 24 gauss.

Mais à un courant beaucoup plus faible, de moins de 0,01 ampère, c'est-à-dire à un champ $H = 0,06$ gauss, correspond encore une biréfringence sensible ($\beta = -0^03$ dans une expérience, la valeur de saturation de la biréfringence étant $\beta = -1^02$)⁽¹⁾.

24. Luminosité des suspensions métalliques dans le champ. — Si l'on regarde dans l'obscurité la traînée du faisceau lumineux dans le tube de Kerr, au-dessus des électrodes ou dans un plan normal au champ, on constate que le liquide devient lumineux entre les électrodes et que les particules deviennent brillantes au moment de l'établissement du champ et pendant tout le temps que le champ est appliqué. Les particules restent brillantes deux ou trois minutes après la suppression du champ et s'éteignent avec la biréfringence elle-même.

(1) Une expérience intéressante peut être faite avec une liqueur de fer dans un *champ magnétique longitudinal* : on introduit le tube avec la liqueur à l'intérieur du solénoïde décrit ci-dessus, en ayant soin de le disposer exactement suivant l'axe du solénoïde, le faisceau lumineux traversant le tube suivant cet axe. Par raison de symétrie, il faudrait que la lumière n'éprouve aucun changement lorsqu'on établit le champ. En réalité on remarque que le champ de vision s'illumine brusquement, tout le tube étant illuminé suivant les lignes de force; en outre on constate une biréfringence négative ($\beta = -0^04$) quel que soit le sens du champ.

L'apparition d'une biréfringence négative dans un champ longitudinal, peut être expliquée de la manière suivante : les particules tombent vers le bas et produisent une biréfringence spontanée positive, dont on n'a pas tenu compte lorsqu'on a établi l'égalité des plages. Lorsqu'on établit le champ magnétique, les particules de fer ne tombent plus, la biréfringence spontanée positive est annihilée, ce qui donne l'apparence de l'apparition d'une biréfringence négative.

Le phénomène est plus intense dans le champ électrique avec les poudres de cuivre — en lumière jaune —, d'aluminium et de magnésium — en lumière blanche. Mais les autres poudres métalliques deviennent brillantes aussi dans le champ. Cette luminosité est visible également dans le champ magnétique avec le fer, le cuivre, l'aluminium, seulement elle est moins intense; cela ne doit pas surprendre car dans le champ magnétique l'orientation limite n'est pas atteinte même pour un champ de 3000 gauss et la luminosité est due à cette orientation des particules.

25. Orientation des particules métalliques. — Sur cette

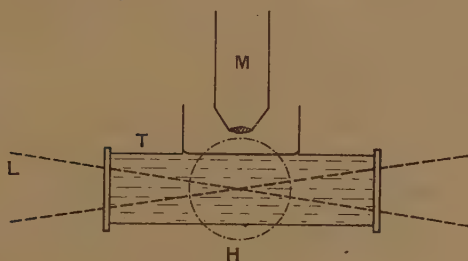


Fig. 6.

orientation dans le champ je reviendrai plus loin. Ici je ne veux qu'indiquer comment on peut la constater.

Le tube T avec la liqueur à étudier (fig. 6) est soumis à l'action d'un champ magnétique H normal au plan de la figure. On regarde avec un microscope M à faible grossissement (50 fois) et normal au faisceau lumineux L et au tube T. On peut mettre au point sur diverses couches de la liqueur.

En dehors de tout champ, on constate que les particules apparaissent comme des points brillants. Dès qu'on fait agir le champ magnétique, les particules qui tombaient et dont on ne distinguait que l'extrémité, apparaissent dans un plan horizontal, où on les voit comme des bâtonnets, surtout lors-

qu'il s'agit de poudres de fer et d'aluminium un peu grosses (de l'ordre de 0,05 mm.). Dans le cas du fer, on voyait nettement ces bâtonnets s'orienter parallèlement aux lignes de force.

Activité électro-optique des fumées.

26. Dispositif et fumées actives. — Les expériences ont porté d'abord sur les fumées de chlorhydrate d'ammoniaque, déjà étudiées par Bloch et Zeemon et Hoogenboom; ensuite sur les fumées suivantes, qui n'ont pas encore été étudiées : fumées de cire d'abeilles, fumées de magnésie, et fumées obtenues par la combustion de l'essence de térébenthine.

Ces fumées sont introduites dans une cuve d'ébonite où se trouvent deux électrodes de cuivre de 8 cm. $\times$ 10 cm., écartées de 2,6 cm. Au milieu de l'intervalle des deux électrodes, la cuve est pourvue de deux ouvertures circulaires de 1,5 cm. de diamètre, fermées par du verre mince, exempt de trempe et de biréfringence. Les fumées pénètrent dans la cuve par le bas et s'en échappent par le haut.

Pour obtenir ces fumées j'ai procédé ainsi : Dans le cas du chlorhydrate d'ammoniaque, deux courants d'air barbotent en même temps à travers deux flacons à acide chlorhydrique et à ammoniaque. Ces deux courants se réunissent dans un petit réservoir avant d'entrer dans la cuve. Par suite la formation de ces fumées s'effectue ou se continue dans la cuve même, ce qui permet de suivre l'évolution de l'activité électro-optique des fumées avec le temps après l'entrée de ces fumées. La vitesse des deux gaz est mesurée et maintenue constante par deux manomètres genre Töpler, à bulle d'acide sulfurique, pour le courant d'acide chlorhydrique, et à bulle de toluène, pour l'ammoniaque.

Les fumées de cire d'abeilles étaient obtenues, en faisant passer un courant d'air sur de la cire chauffée et fondue; celles de la combustion de l'essence de térébenthine, en aspi-

rant les produits de combustion d'une lampe à essence qui brûle sous une cloche ; pour le magnésium, on brûle du ruban de ce métal dans la cuve même.

Le champ électrique était produit soit par une bobine d'induction, soit par un transformateur à courant alternatif qui pouvait donner 2000 volts. Le potentiel était mesuré avec un électromètre électrostatique plan-sphère de Guillet et Aubert.

Comme source de lumière j'ai employé une lampe à incandescence de 200 bougies et un arc au mercure, avec interpolation de filtres convenables.

Voici le résultat de quelques mesures pour ces fumées, pour la radiation rouge, de centre optique $\lambda = 0,65 \mu$.

Fumées	Champ volts cm.	Biréfrin- gence β	Dichroïsme ρ
Chlorhydraté d'ammonia- que	3.100	— 108	+ 207
Cire d'abeilles.	»	— 1,8	+ 1
Essence de térébenthine.	1.000		+ 0,5
Fumée de magnésium .	1.000		+ 0,6

On voit que les fumées de chlorhydrate et de cire d'abeilles manifestent une biréfringence électrique négative, tandis que les autres n'ont rien donné. Toutes ces fumées deviennent dichroïques positivement dans le champ, c'est-à-dire la vibration de la lumière parallèle aux lignes de force du champ est plus absorbée. Les fumées de tabac n'ont rien donné⁽¹⁾.

27. Evolution de l'activité électro-optique avec le temps.

(1) J'ai fait des essais, dans le champ électrique, avec quelques vapeurs dont les molécules sont « grosses », comme les vapeurs d'iode, de naphthaline, d'anhydride phosphorique, mais le résultat a été toujours négatif.

— Les fumées de chlorhydrate d'ammoniaque ne deviennent pas biréfringentes ou dichroïques immédiatement après leur formation. Le dichroïsme atteignait son maximum au bout d'une minute, dans l'appareil que j'employais, il diminuait ensuite, et au bout de 18 minutes environ il subissait une baisse brusque.

Dans les mêmes conditions la biréfringence commence à être sensible après une minute et le maximum est atteint au bout de 3 minutes, après lesquelles la valeur de la biréfringence reste à peu près stationnaire, c'est-à-dire que la courbe présente un palier pendant 15 minutes environ, après quoi elle diminue.

Si la fumée est formée en dehors du condensateur, où elle n'est introduite que plus tard, elle présentera un dichroïsme plus faible; ce qui est dû à ce que la transformation des fumées s'est opérée déjà en dehors et que les conditions de maximum pour le dichroïsme sont dépassées.

Voici un exemple de mesures, faites avec les fumées de chlorhydrate, en lumière rouge de longueur d'onde d'environ $0,65 \mu$ et pour un champ de 1500 volts/cm.

Temps	Biréfringence	Dichroïsme
1 minute	— 0,05	+ 1,3
1,5		+ 1,4
2	— 0,9	+ 1,3
3	— 1	
5	— 1	+ 1,0
10	— 1	+ 0,9
15	— 1	+ 0,6
20	— 0,7	+ 0,3
25	— 0,4	+ 0,2
30	— 0,2	0

Pour des longueurs d'ondes différentes, on constate que le maximum du dichroïsme a lieu à des moments différents de

l'évolution des fumées. Les expériences faites en lumière verte et rouge, ont montré que le dichroïsme atteint son maximum au bout des temps suivants :

Pour	$\lambda = 0,55 \mu$ (vert)	après 50 secondes
»	$\lambda = 0,65 \mu$ (rouge).	» - 90 »

Ce fait indique que le dichroïsme dépend de la grosseur des particules de la fumée. Les gaz chlorhydrique et ammoniac donnent les grains de fumée. Ces grains commencent à l'état moléculaire, ils ne présentent pas alors de biréfringence et de dichroïsme électriques, puis ils deviennent visibles et manifestent alors l'activité électro-optique. Les particules s'agrandissent aux dépens des plus petites d'entre elles, par leur attraction ou par leur évaporation, en vertu des forces capillaires.

Pendant leur croissance, les particules donnent d'abord un effet maximum de dichroïsme pour la radiation verte, radiation de plus petite longueur d'onde, et plus tard pour la radiation rouge, de plus grande longueur d'onde. Il y a une grosseur optima des particules pour le dichroïsme et cette grosseur est d'autant plus petite, que la longueur d'onde de la radiation employée est plus petite. Lorsque les particules sont devenues grosses, sans qu'on puisse leur attribuer une grandeur, le dichroïsme diminue et peut même disparaître. Le fait que le dichroïsme se manifeste presque immédiatement après la formation des fumées nous indique que les particules les plus petites sont nécessaires ou au moins avantageuses pour la production du phénomène.

Quant à la biréfringence électrique, elle apparaît plus tard dans l'évolution des fumées, et son maximum est plus éloigné que celui du dichroïsme (3 minutes dans le cas de mes expériences), ce qui paraît indiquer que la biréfringence nécessite des particules plus grosses pour se manifester. Comme la biréfringence reste constante pendant l'évolution de la fumée (après les 3 minutes du maximum), tandis que

le dichroïsme décroît, il est probable, une fois certaine limite dépassée, qu'elle ne dépend plus de la grosseur des particules, mais seulement de la quantité de substance.

Cherchons à donner un ordre de grandeur à la grosseur des particules qui donnent la biréfringence maxima. Admettons que pendant tout le temps de chute, après le maximum de la biréfringence, les particules n'augmentent plus de grosseur. Ceci permettra de faire un calcul au moins approximatif. Appliquons à la chute d'une particule, la relation de Stokes :

$$v = \frac{2}{g} \frac{a^2(\Delta - d)}{\mu} g$$

avec v , la vitesse de la particule ; a , son rayon ; Δ la densité du chlorhydrate d'ammoniaque (1,53) ; d la densité du milieu, densité presque nulle ; g , 981 cm. ; μ , le coefficient de frottement de l'air $1,8 \cdot 10^{-4}$.

La vitesse v peut être déduite de la hauteur de la cuve au-dessus du point de visée, hauteur de 10,5 cm., et du temps que le phénomène met à disparaître. Si on prend pour ce temps la durée de chute du nuage, à biréfringence constante, qui est de 15 minutes, on déduira pour a la valeur

$$a = 0,8 \mu.$$

Ce nombre représente une limite supérieure pour le rayon des particules qui donnent la biréfringence optima.

Voici quelques renseignements sur l'évolution des autres fumées : celles de cire d'abeille, une fois introduites dans la cuve, manifestent une activité électro-optique, pendant 25 minutes ; le dichroïsme des fumées de magnésie et d'essence de térébenthine ne peut être mis en évidence que pendant 10 minutes après la formation des fumées. Une fois ce temps écoulé, bien qu'on observe encore les fumées dans la cuve, leur activité a disparu.

28. Saturation. Dispersion de la biréfringence. — On remplit le condensateur avec les fumées de chlorhydrate et

pour une valeur du champ électrique on mesure, une minute après l'introduction des fumées, le dichroïsme et, trois minutes après cette introduction, la biréfringence. Puis, dans les mêmes conditions, en remplissant de nouveau le condensateur avec des fumées, on fait des mesures pour une autre valeur du champ, et ainsi de suite. On constate alors que les courbes d'activité électro-optique en fonction du champ ne manifestent pas de tendance à la saturation, au moins jusqu'à 4000 volts/cm. Au contraire, si ces courbes sont établies pour des fumées déjà formées, depuis plus de trois minutes, la saturation est manifeste.

Les fumées de cire d'abeille donnent plus rapidement la saturation. Voici quelques nombres, pour ces dernières, en lumière verte ($\lambda = 0,55 \mu$) :

Champ électrique	β	ρ
190 volt/cm	— 0,07	+ 0,03
380 »	— 1,0	+ 0,5
960 »	— 1,6	+ 0,9
1.900 »	— 2,3	+ 1,5
3.080 »	— 2,6	+ 1,6

Si on fait les mesures avec une radiation rouge ($\lambda 0,65 \mu$) et avec une radiation verte ($\lambda 0,55 \mu$) on constate que la biréfringence et le dichroïsme sont plus grands pour la radiation verte que pour la radiation rouge.

Champ en $\frac{\text{volts}}{\text{cm.}}$	— β_v	— β_r	$\frac{\beta_v}{\beta_r}$	+ ρ_v	+ ρ_r	$\frac{\rho_v}{\rho_r}$
580 volt/cm.	0,07	0,05	1,4	1,00	0,06	1,7
960 »	1,0	0,6	1,7	1,4	0,8	1,7
1.540 »	1,4	1,0	1,4	2,3	1,3	1,8
2.000 »	1,7	1,3	1,3	2,8	1,7	1,6
3.080 »	2,5	1,8	1,4	4,0	2,7	1,5
3.700 »	3,0	2,4	1,2	6,0	3,5	1,7

Dans le tableau qui précède sont inscrites les biréfringences et les dichroïsmes des fumées de chlorhydrate pour les deux radiations $\lambda = 0,65 \mu$ (ρ_r , ρ_r) et $\lambda = 0,55 \mu$ (ρ_v , ρ_v).

La moyenne des rapports $\frac{\rho_v}{\rho_r}$ est 1,4 et la moyenne des rapports $\frac{\rho_v}{\rho_r}$ est 1,7 qui correspondent aux rapports $\left(\frac{\lambda_r}{\lambda_v}\right)^2 = 1,39$ et $\left(\frac{\lambda_r}{\lambda_v}\right)^3 = 1,65$ respectivement. Les mêmes rapports ont été trouvés pour les fumées de cire d'abeille.

On peut donc dire que, d'une manière approchée, la biréfringence électrique des fumées varie en raison inverse du carré de la longueur d'onde de la radiation employée et le dichroïsme en raison inverse du cube de la même longueur d'onde. Cette règle ne concerne pas les autres phases de l'évolution des fumées.

Pour le dichroïsme j'ai fait une série de mesures dans un domaine de longueurs d'onde plus étendu en employant les trois radiations d'un arc au mercure (jaune, verte et bleue) et la lumière rouge (λ voisin de $0,65 \mu$) déjà employée, obtenue au moyen d'une lampe à incandescence et d'un filtre à l'érythrosine. Les rotations du plan de polarisation étaient prises au moment de leur maximum, c'est-à-dire une minute après l'introduction des fumées de chlorhydrate, avant que la biréfringence arrive à son maximum. Voici les valeurs des rotations pour un champ de 960 volts/cm. et pour les quatre radiations indiquées :

λ	ρ observé	ρ calculé
0,65 μ	103	103 admise
0,578	1,8	1,85
0,546	2,2	2,1
0,436	3,9	2,75

Dans la deuxième colonne on a inscrit les angles de rota-

tion de dichroïsme observé, et dans la troisième colonne le dichroïsme calculé, en considérant que les rotations varient en raison inverse de la troisième puissance de la longueur d'onde, c'est-à-dire d'après la formule

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^3$$

λ_1 et λ_2 étant les longueurs d'ondes de deux radiations successives, ayant donné les radiations ρ_1 et ρ_2 .

Les écarts, entre ρ calculés et ρ observés, sont très grands, avec la radiation bleue, mais les mesures avec cette radiation sont les moins précises, la lame demi-onde de l'analyseur à pénombres étant $3 \frac{\lambda}{2}$ pour la radiation jaune du sodium.

Il est à remarquer que tandis que la biréfringence et surtout le dichroïsme électriques des fumées sont très sensibles à la variation de longueur d'onde de la radiation employée, au moins pour les premiers moments de l'évolution de ces fumées, l'activité électro-optique des liqueurs mixtes varie très peu avec la longueur d'onde (notamment le dichroïsme électrique des liqueurs mixtes).

Dépolarisation de la lumière par les liquides, tenant en suspension des particules solides.

29. Dispositif expérimental. — En introduisant une liqueur mixte entre un polariseur et un analyseur à pénombres, j'ai observé que souvent, en dehors de tout champ électrique ou magnétique, les azimuts d'égalité d'éclairement des deux plages se déterminent mal, les plages étant trop éclairées, et dans le cas des grandes concentrations en particules cristallines, en tournant le nicol analyseur, les deux plages restent constamment lumineuses; ce qui n'arrive pas avec les liquides purs. J'ai attribué ce fait à la dépolarisation par-

tielle qu'éprouve la lumière qui traverse un liquide, tenant en suspension des particules.

Pour étudier la quantité de lumière naturelle dans le faisceau polarisé, j'ai employé la méthode du biréfringent de Cornu, qui est avantageuse lorsqu'on a à déceler de faibles quantités de lumière naturelle.

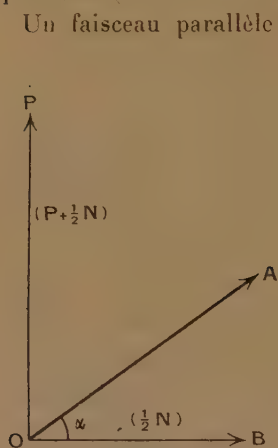


Fig. 7.

Un faisceau parallèle de lumière ($\lambda 0,578 \mu$) traverse un nicol polariseur, la cuve avec le liquide à étudier, un prisme biréfringent, un nicol analyseur et une lunette dans laquelle on observe les deux images du biréfringent. Pour régler cet appareil on met d'abord les deux nicols à l'extinction, on introduit ensuite, entre les nicols, le biréfringent, qu'on tourne dans sa bonnette jusqu'à ce que ses deux images disparaissent dans le champ de la lunette; les sections principales du biréfringent et des nicols sont alors parallèles. Si l'on introduit un liquide dépolarisant, l'une des images va apparaître; en faisant tourner l'analyseur l'autre image apparaîtra aussi et pour un angle α on aura leur égalité d'éclat.

Si N est l'intensité de la lumière dépolarisée et P celle de la lumière polarisée, suivant la direction de la vibration du polariseur P (fig. 7) l'intensité de l'image correspondante du biréfringent sera

$$P + \frac{1}{2} N;$$

et suivant la direction B normale à P , il passera la seconde image, d'intensité

$$\frac{1}{2} N,$$

OP et OB étant les sections principales du prisme biréfringent.

Au début, l'analyseur, ayant sa section principale parallèle à OB, ne laisse passer que l'image $\frac{1}{2} N$. En tournant l'analyseur d'un angle α , l'image $P + \frac{1}{2} N$ apparaîtra aussi, et pour leur égalité d'éclat, on aura

$$\left(P + \frac{1}{2} N\right) \sin^2 \alpha = \frac{1}{2} N \cos^2 \alpha$$

ou

$$(10) \quad 2 \sin^2 \alpha = \frac{N}{P + N} = \mathcal{D}$$

Le rapport $\mathcal{D}$ mesure précisément la quantité de lumière naturelle existant dans le faisceau ; on peut désigner ce rapport par le nom de *dépolarisation* de la liqueur.

La sensibilité de cette méthode est grande lorsqu'on a à déceler de faibles quantités de lumière naturelle. Avec une source intense de lumière on peut apprécier au-dessous de $10'$. Et pour $\alpha = 10'$ la relation (10) nous donne

$$\mathcal{D} = 2 \sin^2 10' = 0,00017$$

ou environ 0,002 0/0. Mais la méthode n'est plus sensible pour les grandes quantités de lumière dépolarisée.

30. Dépolarisation par les liqueurs mixtes. — Dans le tableau de la page 60 sont inscrits les angles α et les dépolarisations $\mathcal{D}$, pour 100, calculées par la relation (10), pour diverses liqueurs mixtes et pour divers précipités dans l'eau ; leurs concentrations en particules étant telles, que la lumière puisse à peine les traverser. La cuve contenant les liqueurs avait 22 cm. de longueur.

Il en résulte que la dépolarisation est pratiquement nulle pour les liquides purs et pour les dissolutions, même des substances à molécules fortement anisotropes ⁽¹⁾. Cette depo-

(1) Si les particules cristallines ne dépolarisent la lumière que si elles possèdent des dimensions de l'ordre de la longueur

larisation est très réduite pour les suspensions non cristallines ou cristallisant dans le système cubique (alun, sel gemme, chlorure d'argent); mais elle est très forte pour les suspensions biréfringentes, notamment pour l'acide borique, le spath, etc.

Suspension	α	$D = 2 \sin^2 \alpha$ pour 100
Eau du robinet	0	0
Sulfure de carbone	< 0,05	< 0,0015 0/0
Solution acide borique		
Solution benzoate		
Alun-pétrole	1	0,06
Sel gemme-pétrole	2	0,24
AgCl précipité dans l'eau	2	0,24
Verre pilé-pétrole	5	1,5
Quartz-pétrole	6	2,2
Benzoate chaux-pétrole	22	22
CO ³ Ca précipité eau	26	38
Spath-eau	33	59
Acide borique-pétrole	36	69
Solution colloïdale de Fe ₂ Cl ₆	26	38

Un fait intéressant est qu'une suspension de verre en poudre dépolarise la lumière comme une suspension anisotrope, comme le quartz, par exemple. Or, nous avons vu que les liqueurs, constituées avec une poudre de verre, présentent une activité électro-optique, ce qui nous a fait attribuer depuis lors au verre pilé une structure microcristalline.

Il est à remarquer aussi, que le colloïde de Fe₂Cl₆, qui manifestait un dichroïsme positif dans le champ magnéti-

d'onde employée, afin que les molécules anisotropes elles-mêmes, puissent dépolariser une radiation, cette dernière devra avoir une longueur d'onde de même ordre de grandeur, c'est-à-dire faire partie du domaine des rayons X. La dépolarisation d'un faisceau de rayons X par un liquide traversé, pourrait nous renseigner sur l'anisotropie des molécules constitutantes; mais sur ce sujet, il n'y a pas de recherches, à ma connaissance.

que, était fortement dépolarisant. Cette constatation vient appuyer l'hypothèse d'après laquelle les particules colloïdales, qui présentent l'effet Majorana, sont cristallines ou, en tout cas, anisotropes.

En outre, la dépolarisation croît avec la concentration en particules de la liqueur. En voici un exemple : on produit un précipité de carbonate de chaux et on en fait des suspensions plus ou moins concentrées (comme diluant on prend de l'eau ayant séjourné sur du carbonate de chaux, de façon à ne pas dissoudre le précipité). On prendra comme égale à 100, la concentration la plus forte, qui laisse encore passer la lumière.

Dans le tableau suivant sont inscrites les concentrations c en particules de CO_3Ca , l'angle α de dépolarisation et le rapport $100 \frac{\alpha}{c}$.

CO_3Ca précipité :

Concentration c	α	$100 \frac{\alpha}{c}$
100	23,1	23,1
66	16,4	24,8
44	11,1	25,2
29	6,0	20,3
19	3,6	19
12,5	2,5	20
8,4	1,6	19

Il est à remarquer que le rapport $\frac{\alpha}{c}$ a une valeur sensiblement constante.

Des expériences analogues ont été effectuées avec les liqueurs quartz-pétrole, sulfate d'aluminium-eau et avec le benzoate de chaux-pétrole, et toujours on a obtenu approximativement :

$$\frac{\alpha}{c} = \text{constant.}$$

La dépolarisation de la lumière est due probablement aux particules biréfringentes, en suspension dans les liquides.

Si la lumière traverse une lame biréfringente, à la sortie elle sera formée de deux vibrations polarisées à angle droit. Mais si la lumière traverse une série de lames ou de particules biréfringentes et disposées au hasard, les vibrations qui les traversent auront tous les azimuts possibles et par suite la lumière est dépolarisée.

31. Dépolarisation par les suspensions métalliques. — Les suspensions métalliques ne dépolarisent presque pas la lumière qui les traverse, bien qu'elles présentent une activité électro- ou magnéto-optique appréciable. Les nombres suivants en font foi :

	α_0	$D = 2 \sin^2 \alpha$
Hg-pétrole	1,5	0,14 o/o
Cu-alcool h. benzylique.	2,5	0,38 o/o
Ni-alcool h. benzylique	1,5	0,14 o/o

Or, les particules métalliques sont opaques et la très faible dépolarisation tient surtout à la réflexion multiple sur les surfaces des grosses particules. Par suite dans l'explication de la forte dépolarisation produite par les suspensions cristallines il faut introduire surtout la biréfringence de la particule.

32. Dépolarisation par les liqueurs mixtes soumises à l'action du champ magnétique longitudinal. — Si l'on fait agir sur une liqueur mixte un champ électrique ou magnétique normal au faisceau lumineux, la dépolarisation de la lumière en sera changée, car la liqueur devient biréfringente et dichroïque, avec une ligne neutre à 45° des sections principales des nicols et du biréfringent, l'apparence sera la même que s'il y avait dépolarisation (1).

(1) Considérons, en effet, entre le polariseur et le biréfringent une lame cristalline qui fasse un angle φ avec la section du biréfringent. Si les deux nicols sont à l'extinction, il y aura deux

Mais il y a deux cas favorables où cette biréfringence n'intervient pas par elle-même : lorsque le champ est parallèle à une section principale des nicols et lorsque le champ est parallèle au faisceau lumineux. Je vais examiner comme exemple seulement ce second cas.

J'ai rappelé déjà ce qu'on observe lorsque le champ magnétique est parallèle au faisceau : pour les liqueurs préparées avec la sidérose, les deux pénombres s'assombrissent et avec le spath elles s'éclairent plus fortement.

Voici la dépolarisation de ces liqueurs, sans champ ($\alpha, \mathfrak{D}$) et dans un champ de 1.000 gauss, parallèle au faisceau ($\alpha_1, \mathfrak{D}_1$) ⁽¹⁾ :

Sidérose -						
alcool h.						
benzyli-						
que . . .	$\alpha = 15^\circ$	$\mathfrak{D} = 13$	0/0	$\alpha_1 = 6^\circ$	$\mathfrak{D}_1 = 2$	0/0
Spath-alcool						
h. benzyli-						
que . . .	$= 17^\circ$	$= 17$	»	$= 23^\circ$	$= 30$	»
Fer Bredig.	$= 7^\circ 5$	$= 3,4$	»	$= 5^\circ 5$	$= 1,8$	»

images du biréfringent et l'analyseur amènera ces deux images, d'intensités I_1 et I_2 , à l'égalité d'éclat, lorsqu'il aura tourné de l'angle α donné par la relation :

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\pi d}{\lambda}}{1 - \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\pi d}{\lambda}}$$

c'est-à-dire que les deux images polarisées à angle droit donnent le même effet qu'une lumière dépolarisée. L'effet est maximum lorsque $\varphi = 45^\circ$ et alors $\alpha = \beta$, β étant la biréfringence de la lame égale à $\frac{\pi d}{\lambda}$; l'effet est nul lorsque $\varphi = 0$ ou $\frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire lorsque les lignes neutres de la lame coïncident avec les sections principales des nicols.

(1) Dans ces mesures une petite erreur provient de la rotation magnétique du plan de polarisation par le liquide qui constitue la liqueur ; cette erreur est faible lorsque ce liquide est l'alcool h. benzylique.

On voit que la dépolarisation par la sidérose descend de 13 à 2 o/o lorsqu'on lui applique un champ magnétique longitudinal, tandis que celle produite par le spath augmente de 17 à 30 o/o; ce qui explique les aspects des pénombres dans les deux cas. Le fer colloïdal, obtenu par le courant électrique (de faible biréfringence magnétique négative), se comporte de la même manière que la sidérose.

Expliquons ces phénomènes.

La dépolarisation de la lumière est due à la biréfringence des particules traversées. On mesure l'angle α . Lorsqu'on introduit le champ magnétique parallèle au rayon lumineux, les particules de sidérose disposent leur axe parallèlement à la direction du rayon lumineux, ces particules sont donc traversées par la lumière suivant l'axe, leur biréfringence n'intervient pas et la dépolarisation tend vers zéro. On trouve donc $\alpha_1 < \alpha$. Si la liqueur contient du spath, l'axe se dispose normalement à la direction du rayon, la biréfringence effective est double de celle donnée par la disposition des particules au hasard, on aura $\alpha_1 > \alpha$.

Les observations sur le fer colloïdal, conduisent à assimiler ses particules à des cristaux dont l'axe optique correspond à la direction de plus grande perméabilité magnétique; comme c'est le cas de la sidérose (¹).

Interprétation de l'activité électro- et magnéto-optique des suspensions.

33. Orientation des particules par le champ et biréfringence des liqueurs mixtes. — Les phénomènes de biré-

(¹) Il serait intéressant d'effectuer des recherches sur la dépolarisation de la lumière par les fumées, puisque ces recherches pourraient permettre de décider dans quels cas les fumées sont formées de grains anisotropes. Incidemment, j'ai constaté que les fumées d'indigo, qui d'après les observations de Cotton deviennent biréfringentes dans le champ magnétique, produi-

fringence des liquides qui tiennent en suspension des particules ont été attribués à l'orientation des particules sous l'action du champ (Cotton et Mouton). L'étude de l'action directrice d'un champ électrique ou d'un champ magnétique sur un corps isotrope ou anisotrope a été développée par Lord Kelvin (1850).

Un ellipsoïde isotrope placé dans un champ uniforme est en équilibre stable lorsque son grand axe est parallèle au champ, quel que soit le signe de la différence des constantes diélectriques ou des susceptibilités magnétiques de l'ellipsoïde et du milieu ambiant.

Si le corps est un cristal anisotrope, la susceptibilité électrique et la susceptibilité magnétique varient suivant la direction dans le cristal; une sphère anisotrope s'orientera de façon que l'axe de plus grande constante diélectrique ou de plus grande perméabilité magnétique prenne la direction des lignes de force.

Si dans une sphère anisotrope, on prend la susceptibilité électrique ou magnétique comme rayon vecteur et si on lui donne toutes les valeurs prises dans la sphère cristalline, ce rayon vecteur décrira un ellipsoïde électrique ou magnétique des susceptibilités, dont les trois axes principaux correspondent à trois susceptibilités principales. A ces deux ellipsoïdes, électrique et magnétique, on peut ajouter un troisième ellipsoïde caractéristique du cristal, l'ellipsoïde optique des indices.

Appliquons ces données à l'explication du signe de la biréfringence des liquides qui tiennent en suspension des particules cristallines de même indice moyen.

Dans le champ, l'axe de plus grande constante diélectrique ou de plus grande perméabilité magnétique de la parti-

sent une forte dépolarisation de la lumière qui les traverse (dans une expérience, α était égal à 15°, ce qui indique une dépolarisation de 13 o/o).

cule cristalline se place dans la direction des lignes de force, c'est-à-dire dans la direction de l'axe optique de la liqueur mixte, soumise au champ.

Admettons que les cristaux obéissent à la loi, due à Maxwell, de la correspondance entre les constantes diélectriques et les indices optiques. Il s'ensuit que si un cristal a l'indice le plus grand suivant l'axe optique, comme le spath, il aura la constante diélectrique la plus grande suivant la direction perpendiculaire à l'axe. Son axe optique se placera normalement au champ et par suite normalement à l'axe optique de la liqueur mixte. L'axe de la liqueur étant normal à celui du cristal, la biréfringence négative de ce dernier se traduira par une biréfringence positive de la liqueur. Un raisonnement analogue pour le quartz, cristal positif optiquement et diélectriquement, montre que la liqueur aura une biréfringence positive, les axes du cristal et de la liqueur coïncidant.

Mais si le cristal n'obéit pas à la loi de Maxwell, c'est le cas du zircon (au moins pour les longueurs d'onde utilisées par nous), l'axe de plus grande constante diélectrique se trouve suivant la même direction que l'axe de plus grand indice et cet axe se placera normalement à l'axe optique de la liqueur, d'où il résultera pour la liqueur une biréfringence négative.

Les mêmes raisonnements s'appliquent à l'orientation d'un cristal anisotrope dans le champ magnétique.

En résumé, la biréfringence électrique ou magnétique d'une liqueur mixte, de même indice que la poudre cristalline en suspension, est positive lorsque l'anisotropie optique et l'anisotropie électrique ou magnétique du cristal se correspondent, et négative dans le cas contraire.

Considérons un dernier cas : la liqueur est soumise à la fois à un champ électrique et à un champ magnétique.

Le cas le plus intéressant est celui où le champ magnétique est parallèle au faisceau lumineux ; examinons les phé-

nomènes que manifestent les deux substances, la sidérose et le spath, qui ont donné expérimentalement des variations contraires.

La sidérose présente la direction de plus faible constante diélectrique suivant l'axe optique, par suite cet axe, sous l'action du champ électrique seul, se dirigerait normalement aux lignes de force électriques, en prenant toutes les positions dans un plan parallèle au rayon lumineux. La direction de plus grande perméabilité magnétique étant suivant l'axe, lors de l'action du champ magnétique longitudinal, cet axe ne décrira plus tout le plan parallèle au faisceau, mais il se dirigera suivant le faisceau lumineux lui-même; ce faisceau traversera les particules suivant leur axe optique et la biréfringence constatée (β_{em}) tendra vers zéro lorsque toutes les particules seront alignées suivant le faisceau lumineux ($\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$ plus petit que 1).

Prenons le spath. Pour ce cristal encore, la direction de plus faible constante diélectrique est suivant l'axe, par suite dans le champ électrique seul, l'axe décrirait un plan parallèle au rayon. De toutes les positions de la particule, la moitié seulement contribue à la biréfringence constatée, car les autres sont traversées par le rayon suivant l'axe.

La direction de plus grande perméabilité magnétique est normale à l'axe; cet axe devra donc rester normal aux deux champs. La biréfringence constatée sera deux fois plus grande qu'en l'absence du champ magnétique, car toutes les particules interviennent pour la biréfringence. On conçoit donc que le rapport $\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$ soit cette fois plus grand que 1.

Inversement, d'après les signes de β_e , β_m et la valeur de $\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$ pour une liqueur mixte, on pourrait avoir des renseignements sur les signes des ellipsoïdes optique, électrique et magnétique de la particule cristalline en suspension.

Dans le tableau qui suit sont donnés les huit cas possibles de cristaux uniaxes :

Cristal	β_e	β_m	$\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$	Ellipsoïdes		
				Optique	Diélectrique	Magnétique
1. Spath (tourmaline, azotate de Na)	+	+	$\gg$ 1	-	-	-
2.	+	+	$\gg$ 1	+	+	+
3. (Quartz)	+	-	$\gg$ 1	+	+	-
4. Sidérose	+	-	$\gg$ 1	-	-	+
5.	-	-	$\gg$ 1	+	+	-
6.	-	-	$\gg$ 1	-	+	+
7.	-	+	$\gg$ 1	-	+	-
8. (Zircon).	-	+	$\gg$ 1	+	-	+

Dans la première colonne se trouve le nom du cristal qui entre dans la liqueur mixte. Les expériences ont été faites seulement avec le spath et la sidérose, aussi les autres cristaux sont mis entre parenthèses. Dans les trois colonnes suivantes sont inscrites les biréfringences β_e , β_m et $\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$. Les trois dernières colonnes s'obtiennent par la discussion du rapport $\frac{\beta_{em}}{\beta_e}$, dont la valeur nous permet d'obtenir le signe de l'ellipsoïde optique, après quoi β_e et β_m nous donnent les deux autres ellipsoïdes.

Quant à la valeur de saturation de la biréfringence, elle est obtenue lorsque toutes les particules sont orientées suivant les lignes de force du champ appliqué. La valeur du couple électrique ou magnétique qui agit sur les particules cristallines anisotropes est de la forme $\nu H^2(K_1 - K_2) \sin 2\theta$, ν étant le volume de la particule, H le champ électrique ou

magnétique, K_1 et K_2 étant les constantes diélectriques (ou les perméabilités magnétiques) suivant deux directions principales et θ étant l'angle fait par la direction du champ avec l'axe de plus grande perméabilité électrique ou magnétique. A ce couple directeur s'opposent des forces perturbatrices comme celles provenant du mouvement brownien des particules (d'après Cotton et Mouton) et qui tendent à troubler l'orientation des particules.

Si l'on considère que ces forces perturbatrices sont les mêmes pour toute espèce de particules, lorsque le liquide associé reste le même, l'expression précédente, du couple agissant, nous permettra d'écrire l'égalité suivante :

$$(11) \quad H_s^2 \cdot v \cdot (K_1 - K_2) = \text{constante},$$

que nous avons établie expérimentalement (formule 9) et qui relie le champ de saturation H_s à la différence des constantes principales de la particule cristalline.

34. Orientation des particules isotropes. — La théorie faite pour l'orientation des particules cristallines dans les liqueurs mixtes, sous l'action du champ, ne s'applique plus aux poudres métalliques qui sont isotropes, ni aux particules formant les fumées, et qui probablement sont isotropes aussi.

Nous nous proposons de montrer que l'orientation de ces particules isotropes peut s'expliquer en admettant qu'elles ont des formes allongées ou bien qu'elles se disposent en files.

Considérons une particule isotrope ellipsoïdale. Sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, uniforme, la particule sera soumise à un couple qui tendra à orienter le grand axe parallèlement au champ.

Si cette particule a la forme d'un ellipsoïde de révolution, de volume v et de constante diélectrique (ou de perméabilité magnétique) K ; si elle est plongée dans un liquide de

constante diélectrique K_0 , elle est soumise de la part d'un champ H à un couple égal à

$$(12) \quad C = \frac{\nu H^2}{2} (A - B) \sin 2\theta$$

où ν , H , θ ont les significations indiquées précédemment. A et B sont données en fonction de K , K_0 et des constantes L et M , dépendant de la forme de l'ellipsoïde, par les relations connues :

$$A = \frac{K - K_0}{4\pi K_0 + (K - K_0)L}, \quad B = \frac{K - K_0}{4\pi K_0 + (K - K_0)M}$$

Si les particules sont métalliques et dans le champ électrique, leur constante diélectrique est infinie, $K = \infty$, et le couple (12) dû au champ ne dépendra pas de la constante diélectrique de la particule, mais seulement de ν , H et des coefficients L et M qui sont liés à sa forme.

Toutes les particules métalliques, ayant une forme différant de la forme sphérique, s'orienteront sous l'action d'un champ électrique, et par suite toutes manifesteront une activité électro-optique.

Si les particules se trouvent dans le champ magnétique, le couple magnétique sera, en remplaçant les perméabilités magnétiques K et K_0 par $1 + 4\pi x$ et $1 + 4\pi x_0$ respectivement, où x et x_0 sont les susceptibilités magnétiques :

$$(13) \quad C = \frac{\nu H^2}{2} (x - x_0)^2 \cdot \frac{(M - L) \sin 2\theta}{[1 + 4\pi x_0 + L(x - x_0)][1 + 4\pi x_0 + M(x - x_0)]}$$

Cette relation montre que le couple magnétique d'orientation est proportionnel au carré de la différence des susceptibilités magnétiques de la particule et du milieu, et par suite, que le corps soit paramagnétique ou diamagnétique, l'orientation dépendra seulement de sa forme (les constantes L et M ayant toujours des valeurs plus petites que 4π).

Considérons une aiguille para- ou diamagnétique, en suspension dans un liquide non ferro-magnétique, et soumise à l'action d'un champ magnétique. Les susceptibilités magné-

tiques x et x_0 étant de l'ordre de $\pm 10^{-6}$, le dénominateur dans la formule (13) est sensiblement égal à l'unité et le couple peut s'écrire dans ce cas :

$$C_1 = \frac{\nu H_1^2}{2} (x - x_0)^2 (M - L) \sin 2\theta.$$

Considérons maintenant une aiguille de fer en suspension dans le même liquide. La susceptibilité du fer est de l'ordre de 100, de sorte que dans le dénominateur on peut négliger 1, et les termes qui contiennent x_0 par rapport à Lx et à Mx , et le couple devient :

$$C_2 = \frac{\nu H_2^2}{2} \frac{M - L}{ML} \sin 2\theta.$$

Examinons dans quels champs on aurait des couples d'orientation de même ordre de grandeur, pour les particules para- ou diamagnétiques et pour les particules ferromagnétiques. Si on se met dans les mêmes conditions de volume et de forme, on pourra écrire $C_1 = C_2$, ce qui permettra de conclure que H_1 sera approximativement de l'ordre de grandeur de $\frac{H_2}{x - x_0}$.

Ce résultat indique qu'une orientation des particules non ferromagnétiques comparable à celle des métaux ferromagnétiques demande un champ 10^6 fois $\left(= \frac{H_2}{x - x_0}\right)$ plus grand que dans ce dernier cas. Le même nombre indiquera le rapport des biréfringences dans ces deux cas. Et, en effet, l'expérience a montré que l'activité magnéto-optique des liqueurs contenant des poudres de fer et de nickel se distingue nettement de l'activité des liqueurs contenant d'autres poudres métalliques. Ainsi les liqueurs contenant du fer présentent une biréfringence appréciable pour une valeur du champ magnétique de quelques unités et la saturation est atteinte pour environ 20 gauss, tandis que les liqueurs des autres poudres métalliques manifestent à peine une faible biréfringence pour 3000 gauss. Toutefois, on ne devait pas même

s'attendre à cette faible biréfringence, c'est-à dire à cette faible orientation des particules métalliques non ferromagnétiques.

Cette faible orientation des particules para- ou diamagnétiques dans le champ magnétique peut être expliquée de deux manières : soit en supposant que les particules sont devenues anisotropes par broyage et alors elles possèdent un couple appréciable d'orientation, puisqu'il est proportionnel à la différence des constantes suivant deux directions, soit en supposant que les poudres utilisées renferment de faibles traces de fer. Or, en essayant ces poudres à une balance magnétique, genre Curie, j'ai trouvé qu'elles devaient contenir des traces de fer, et que donc c'est ce dernier qui leur prêtait la propriété de s'orienter.

Il nous reste encore à expliquer l'orientation dans le champ électrique des particules de fumées et des particules de mercure dans les liquides. Si elles sont anisotropes ou si elles ont une forme allongée, ce que nous avons dit plus haut, nous fera comprendre leur orientation dans le champ. Mais si elles sont sphériques, pour expliquer l'apparition de la biréfringence, on pourra supposer que le champ électrique induit dans chaque particule deux pôles, et que les attractions électrostatiques permettront à ces doublets de former des files. Si c'est bien ce dernier cas qui se trouve réalisé dans le champ électrique, dans le champ magnétique nous ne devons observer avec les fumées d'hydrate d'ammoniaque ni avec les liqueurs de mercure aucune biréfringence. Il sera intéressant de faire ces expériences, qui nécessitent un électro-aimant plus puissant que celui dont je disposais.

35. Biréfringence électrique ou magnétique lorsque les particules en suspension sont isotropes (Effet forme). — L'effet forme qui intervient seul pour les suspensions métalliques isotropes, peut aussi intervenir dans le cas des suspensions cristallines, lorsque l'indice du liquide diffère notablement de l'indice du milieu ambiant. C'est ainsi que nous

expliquons les biréfringences plus faibles, de signe contraire, observées avec les poudres cristallines plongées dans les liquides de faible indice (voir les expériences effectuées avec les liqueurs de spath et de sidérose).

De même s'explique la biréfringence des fumées si l'on admet que les particules sont isotropes. Dans le cas des fumées il est possible que les particules se disposent en formant des files dans le champ.

Il s'agit maintenant d'expliquer cette biréfringence que j'attribue à l'effet forme.

Si les particules sont transparentes, si elles possèdent une constante diélectrique qui dépasse celle du milieu ambiant et si l'on convient encore que ces particules constituent dans le champ et avec le liquide associé, un milieu strié, on pourra calculer les deux constantes diélectriques principales du milieu strié, en fonction des constantes diélectriques du cristal et du liquide, et par suite la biréfringence de ce milieu (en remplaçant les constantes diélectriques par les indices de réfraction correspondants, suivant la loi de Maxwell, $n^2 = K$). Le calcul conduit à une biréfringence positive⁽¹⁾, tandis que l'expérience a montré le contraire (voir la biréfringence négative des liqueurs de spath dans l'eau et l'acétone, pp. 22 et 27).

Je crois que l'explication doit être alors la même que dans le cas des poudres métalliques opaques, et qu'il faut la rechercher dans la diffraction (ou peut-être la réflexion) de la lumière produite par les particules. La théorie du phénomène reste à faire, et elle doit rendre compte en même temps

(1) Le résultat du calcul pouvait être prévu, par le raisonnement suivant : Pour qu'une liqueur mixte soit en équilibre dans le champ, il faut que la direction de plus grande constante diélectrique de la liqueur soit parallèle au champ, donc que l'indice optique le plus grand soit normal au champ (dans l'hypothèse que la loi de Maxwell est applicable), ce qui caractérise une biréfringence positive de la liqueur soumise au champ.

du signe de la biréfringence et du signe du dichroïsme.

Cet effet forme, qui est dû peut-être à la réflexion ou à la diffraction, interviendra dans le cas des poudres cristallines où des fumées toutes les fois que l'indice de la particule diffèrera nettement de l'indice du diluant.

36. Interprétation du point d'inversion de la biréfringence magnétique. — En définitive, la biréfringence d'une liqueur mixte provient de deux effets : un *effet structure*, dû à l'anisotropie de la particule elle-même, et un *effet forme*, dû peut-être à la diffraction ou à la réflexion de la lumière par les particules alignées dans le champ.

L'existence de ces deux effets nous permettra d'expliquer l'inversion constatée dans certains cas de la biréfringence magnétique.

Cotton et Mouton ont signalé qu'un fin précipité de carbonate de chaux ne présente pas un signe constant de biréfringence magnétique, à moins qu'on ne prenne des précautions particulières dans la préparation des liquides, de façon à avoir des particules de grosseurs convenables.

En répétant ces expériences, sans introduire comme ils le faisaient des germes cristallins, j'ai trouvé que la biréfringence magnétique d'un fin précipité de carbonate de chaux est d'abord positive, puis nulle et ensuite définitivement négative. D'autre part, plus les solutions sont diluées, c'est-à-dire plus les grains cristallins se forment lentement et sont plus petits, plus l'inversion tarde à se manifester. Cette inversion doit donc se produire pour une certaine grosseur des particules.

Cela peut s'expliquer en admettant que la biréfringence est due soit à la lumière qui traverse la lame cristalline convenablement orientée, c'est l'effet structure, soit à ce que j'ai appelé effet forme et que j'ai trouvé aussi dans le cas des corps opaques.

Le précipité de carbonate de chaux, lorsqu'il renferme de

petits grains, donne une biréfringence magnétique positive ; elle est due à la particule cristalline de CO_3Ca orientée (on se trouverait dans le cas de la liqueur spath-alcool h. benzylique). Si les grains sont plus gros (s'ils ont une forme visible au microscope), ils se trouvent dans un liquide d'indice très faible, environ 1,33 (voisin de celui de l'eau), la biréfringence négative observée paraît être attribuée à l'effet forme (on se trouverait dans le cas de la liqueur spath-eau, de biréfringence négative).

Dans ce raisonnement, j'admets que les grosses particules et les petites ne diffèrent que par leur grosseur, et j'admets que l'effet forme n'intervient pas dès que les particules sont plus petites qu'une certaine grosseur ⁽¹⁾.

La même explication peut être apportée à l'inversion du signe de la biréfringence magnétique des colloïdes de fer, cette fois, par l'augmentation de la valeur du champ magnétique. Cette biréfringence, positive pour les champs faibles, devient négative pour les champs intenses.

Nous avons été amenés par des expériences sur la dépolarisation de la lumière, à considérer la particule colloïdale de fer comme ayant une structure anisotrope analogue à celle de la sidérose. Un champ magnétique faible oriente les grosses particules, auxquelles on peut attribuer l'effet forme (on se trouverait dans le cas de la liqueur sidérose-eau, dont la biréfringence magnétique est positive), et cet effet forme donnerait la biréfringence positive dès le début. Un champ puissant oriente les particules petites elles aussi, l'effet structure dû à ces dernières et aux premières, surpassera l'effet forme dû seulement aux premières particules, et le signe constaté sera celui d'une biréfringence négative. Cette biréfringence négative suivra à peu près la loi du carré du

(1) Si on poursuivait ce raisonnement jusqu'aux molécules, il s'ensuivrait que la constante de KERR de diverses dissolutions d'une même substance solide ne dépendrait pas de l'indice optique du solvant.

champ, parce qu'elle est due aux particules de petites dimensions ⁽¹⁾.

37. Dichroïsme électrique ou magnétique. — Pour expliquer le dichroïsme il y a deux cas à considérer, suivant que la lumière traverse des liqueurs contenant des poudres cristallines transparentes, ou des liqueurs contenant des poudres métalliques opaques.

Dans le premier cas, le dichroïsme provient de l'affaiblissement inégal des deux sortes de vibrations principales par la réflexion de la lumière sur les facettes des cristaux. Cette explication a été donnée par Cotton et Mouton ⁽²⁾, qui ont pu ainsi rendre compte de la règle des signes de Meslin.

Le second cas concerne les particules opaques, métalliques ou non. Dès le début des observations sur le dichroïsme, on a émis l'idée que la diffraction de la lumière par le milieu strié liquide-particules peut rendre compte des modifications éprouvées par les deux composantes principales de la vibration lumineuse ⁽³⁾.

On peut admettre qu'une liqueur, contenant des poudres,

(1) Cette interprétation qui consiste à attribuer aux petites particules surtout l'effet structure et aux grandes surtout l'effet forme, permet d'expliquer le fait suivant : dans une liqueur mixte telle que spath-éther de pétrole, après avoir obtenu la saturation dans le champ électrique (la biréfringence étant négative), si on augmente encore la valeur du champ, la biréfringence au lieu de rester constante, se met à diminuer ; j'ai vérifié que cette diminution n'est pas due à l'échauffement de la liqueur.

Or, en augmentant le champ au delà de la valeur limite qui correspond à la saturation pour les particules un peu grosses, les petites particules, qui donnent l'effet structure (biréfringence positive dans le cas des liqueurs de spath), s'orientent aussi et contribuent à la biréfringence observée, en diminuant la valeur limite de la biréfringence négative.

(2) A. COTTON et H. MOUTON, *Annales de Ch. et de Ph.*, 11, 1907, p. 330 (note 3).

(3) A. COTTON et H. MOUTON, *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, 1906, p. 178 et suiv.

dont les particules se disposent d'après les lignes de force, peut être assimilée à un réseau. Les vibrations, parallèles aux fils de particules ou normales à ces fils, seront absorbées différemment. Cette différence d'absorption n'implique pas la structure cristalline.

Des observations sur la modification de la lumière qui a traversé un réseau, mais qui n'a pas subi de diffraction (image centrale) ont été faites par Fizeau, du Bois, du Bois et Rubens⁽¹⁾.

Du Bois trouve que dans la lumière (visible), transmise par les réseaux constitués de fils métalliques (diamètre des fils, 47 à 180 microns) ou par les réseaux obtenus en rayant une surface de glace platinée (largeur des vides, 6 à 25 microns), prédomine la vibration (de Fresnel) parallèle à la direction des fentes, tandis que dans la lumière transmise par les réseaux gravés sur verre (intervalles 2,5 à 50 microns), prédomine la vibration normale à cette même direction.

Des expériences faites sur des grillages métalliques par du Bois et Rubens, dans un domaine plus étendu de longueurs d'onde, entre $\lambda = 0,5 \mu$ et $\lambda = 6 \mu$ d'abord (constante du réseau 50 à 91 microns), entre $\lambda = 5 \mu$ et $\lambda = 51 \mu$ ensuite (constante du réseau 50 microns), ont montré que le réseau est plus transparent pour la vibration parallèle à la direction des fils métalliques, pour la lumière visible et pour l'infra-rouge jusqu'à environ $\lambda = 2 \mu$; il est plus transparent pour la vibration (de Fresnel) normale à la direction des fils à partir de $\lambda = 2 \mu$.

C'est donc, dans l'infra-rouge, que ces grillages métalliques absorbent plus fortement la vibration parallèle à la direction des fils, comme le demande la théorie électromagnétique.

(1) H. FIZEAU, *Annales de Ch. et de Ph.*, 63, 1861, p. 385. H. DU BOIS, *Annalen der Physik.*, 46, 1892, p. 542. H. DU BOIS et H. RUBENS, *Annalen d. Ph.*, 49, 1893, p. 593. H. DU BOIS et H. RUBENS, *Verh. d. D. phys. Ges.* 2, 1904, p. 77.

J'ai fait aussi des observations sur des réseaux transparents, non métalliques, moulages de réseaux de Rowland, déposés sur verre.

Le réseau est placé entre un nicol polariseur et un analyseur à pénombres (sans le quart d'onde), normalement au faisceau de lumière. Les nicols sont à 45° de la direction des traits du réseau. Ces expériences sont faites en utilisant le faisceau directement transmis par le réseau.

J'ai constaté, pour trois réseaux, que la vibration incidente après avoir traversé le réseau, se rapproche de la direction normale aux traits, c'est-à-dire que la vibration parallèle aux traits du réseau est plus absorbée (dichroïsme positif). Deux réseaux moulés de Thorp, à 570 traits par millimètre, ont donné pour $\lambda = 0,65 \mu$ une rotation, dans le sens indiqué, du plan de polarisation, respectivement de $\rho = +1^{\circ}1$ et $\rho = +0^{\circ}7$. Une autre copie, toujours à 570 traits par millimètre, faite par M. Hemsalech et obligeamment mise à ma disposition par M. de Watteville, a donné $\rho = +0^{\circ}3$. Pour la radiation verte $\lambda = 0,55 \mu$ les rotations étaient les mêmes, dans la limite des erreurs d'expérience.

Ces trois réseaux avaient un aspect laiteux.

D'autres réseaux, toujours à 570 traits par millimètre, à aspect complètement transparent et qui donnaient des spectres très peu intenses (marque Negretti-Zarèmba, Londres) ont présenté des rotations très faibles, entre $3'$ et $12'$ et le plus souvent de sens contraire aux précédentes (dichroïsme négatif).

Ainsi ces expériences peuvent servir comme appui à l'hypothèse de l'existence d'un effet forme dans le dichroïsme électrique ou magnétique des liqueurs et de son explication par la diffraction. Mais elles ne peuvent pas nous indiquer nettement, quel doit être le sens de ce dichroïsme.

38. Résumé. — L'étude de l'activité électro- et magnéto-optique de diverses suspensions, dans les liquides et dans l'air, m'a conduit aux résultats suivants :

1. Dans le cas où la particule en suspension est cristalline et où le liquide et le cristal ont des indices voisins, on peut prévoir le signe de la biréfringence électrique ou magnétique de la liqueur mixte, d'après la structure diélectrique ou magnétique du cristal, ces structures déterminant l'orientation de la particule ;

2. L'étude de la liqueur d'un cristal uniaxe, dans le champ électrique, magnétique ou dans les deux champs simultanés, permet de trouver les ellipsoïdes optique, électrique et magnétique du cristal ;

3. La saturation de la biréfringence s'établit plus ou moins vite suivant la valeur de la différence des constantes diélectriques ou des susceptibilités magnétiques principales de la particule uniaxe ;

4. Une nouvelle classe de liqueurs présente l'activité électro- et magnéto-optique, ce sont les liquides tenant en suspension de fines particules métalliques. La biréfringence observée est négative pour toutes ces liqueurs, aussi bien dans le champ électrique que dans le champ magnétique ;

5. D'autres fumées que celles de chlorhydrate d'ammoniaque étudiées jusqu'alors, ont été soumises à l'expérience et ont montré qu'elles possédaient aussi une activité électro-optique ;

6. Des expériences ont été effectuées pour essayer de relier les phénomènes présentés par les liquides purs et par les liqueurs mixtes ;

7. On a trouvé que les liquides qui tiennent en suspension des particules cristallines dépolarisent la lumière. Cette dépolarisation a donné des indications sur l'état cristallin des granules des colloïdes ferriques et sur l'orientation des particules cristallines dans un champ ;

8. La rotation du plan de polarisation, produite par les réseaux de diffraction, a été invoquée pour prouver que le dichroïsme peut provenir de l'alignement des particules dans le champ.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Sur les spectres de l'arc entre métaux

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 novembre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

